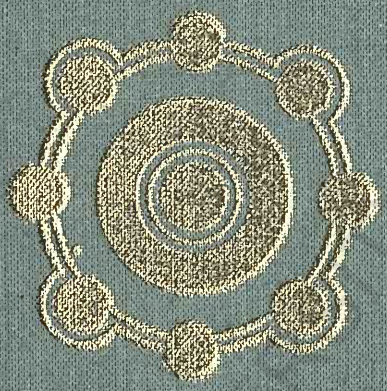


BCU IASI / CENTRUL UNIVERSITAR

INTRODUCERE ÎN CHIMIA FIZICĂ

volumul II, 1

Teoria molecular-cinetică a materiei

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

I. G. MURGULESCU

E. SEGAL

INTRODUCERE ÎN CHIMIA FIZICĂ

volumul II, 1

Teoria molecular-cinetică a materiei

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

EDITURA ACADEMIEI REPUBLICII SOCIALISTE ROMÂNIA
BUCUREȘTI, 1979

INTRODUCTION TO PHYSICAL CHEMISTRY

Volume II, 1

The Molecular Kinetic Theory of Matter

ВВЕДЕНИЕ В ФИЗИЧЕСКУЮ ХИМИЮ

Том II, 1

Молекулярно-Кинетическая Теория Материи

14.029
III-5055

EDITURA ACADEMIEI REPUBLICII SOCIALISTE ROMÂNIA
71 021 București, Calea Victoriei nr. 125, sectorul I

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

CUPRINS

INTRODUCERE

Secțiunea I

TEORIA CINETICĂ A GAZELOR

Capitolul I. **Teoria cinetică a gazelor perfecte** 19

1. Generalități 19
2. Din istoricul teoriei cinetice a gazelor 20
3. Premisele teoriei cinetice a gazelor perfecte 21
4. Semnificația cinetico-moleculară a mărimilor de stare . . . 22
4.1. Semnificația cinetico-moleculară a presiunii unui gaz perfect 22
4.2. Semnificația cinetico-moleculară a temperaturii 26
4.3. Calculul numărului de ciocniri al moleculelor în unitatea de timp pe unitatea de suprafață a recipientului. Legătura dintre acest număr și presiunea gazului 28
5. Explicația cinetico-moleculară a legilor gazelor perfecte . . 29
6. Repartiția vitezelor între moleculele unui gaz 31
6.1. Legea lui Maxwell 31
6.2. Valorile medii ale vitezelor. Legătura dintre acestea și viteza de probabilitate maximă 35
6.3. Numărul de molecule cu viteze superioare unei viteze date 37
7. Verificări experimentale ale teoriei cinetice a gazelor . . . 38
8. Repartiția energiei între moleculele unui gaz perfect . . . 41
8.1. Energia moleculelor 41
8.2. Repartiția energiei între moleculele gazului perfect . . . 43

Capitolul II. **Ciocniri intermoleculare** 51

1. Mecanica ciocnirilor 51
1.1. Invarianți sumaționali de ciocnire 51
1.2. Caracterul mișcării corpusculelor ce se ciocnesc 53
1.3. Influența interacțiilor moleculare asupra ciocnirilor 58
1.4. Calculul unghiului de deviație 60
1.5. Împrăștierea fasciculelor moleculare în urma ciocnirilor . . 62
1.6. Elemente de mecanică cuantică a ciocnirilor 64
1.7. Aproximația semiclasică 69
1.8. Condiția adiabatică 71
1.9. Transferul de energie ce însoțește ciocnirea 71
1.9.1. Transferul energiei de translație în energie de translație . . . 71
1.9.2. Transferul de energie în ciocnirile neelastice 73
2. Numărul de ciocniri 77
2.1. Definiții 77

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

2.2. Calculul numărului de ciocniri și al indicelui de șoc 78
2.3. Drumul liber mediu 84
2.4. Durata unei ciocniri 85
2.5. Ciocniri triple 86
2.6. Probabilitatea ca o moleculă să parcurgă o anumită distanță fără ciocnire 88

Capitolul III. **Fenomene de transport în gaze** 89

1. Generalități 89
2. Viscozitatea sau frecarea internă 89
3. Conductibilitatea termică 91
4. Difuzia 92
5. Teoria elementară a fenomenelor de transport 95
6. Semnificația cinetico-moleculară a coeficientului de viscozitate 97
7. Semnificația cinetico-moleculară a coeficientului de conductibilitate termică 99
8. Semnificația cinetico-moleculară a coeficienților de autodifuzie și difuzie 101
9. Termodifuzia 105
10. Teoria elementară a termodifuziei 107
11. Fenomene de transport și curgere în gaze la presiuni joase . . 113
11.1. Generalități privind comportarea gazelor la presiuni joase . . 113
11.2. Efuzia izotermă 113
11.3. Efuzia termică 115
11.4. Curgerea moleculară a gazelor prin tuburi 115
11.5. Viscozitatea gazelor la presiuni joase 116
11.6. Conductibilitatea termică a gazelor la presiuni joase 117

Capitolul IV. **Teoria riguroasă a fenomenelor de transport** 119

1. Ecuația lui Boltzmann 119
2. Soluția ecuației lui Boltzmann pentru condiții de echilibru 125
3. Viteze, viteze mijlocii și hidrodinamice 132
4. Legătura dintre fluxurile mărimilor de transport molecular și funcția de distribuție a lui Boltzmann. Vectorii de flux . . 133
5. Ecuația generală de schimb a lui Enskog 135
6. Forme ale ecuației de schimb pentru mărimile de transport 138
7. Elemente pregătitoare pentru rezolvarea ecuației lui Boltzmann 140
8. Metoda lui Enskog de rezolvare a ecuației lui Boltzmann. Aproximația de ordinul zero 145
9. Soluția generală a ecuației lui Boltzmann 147
10. Dezvoltarea funcției $\mathfrak{D}f$ 148
11. Termenul $f^{(1)}$ din funcția f 153
12. Relația dintre coeficientul de conductibilitate termică al unui gaz unitar și integrala $[A, A]$ 157
13. Relația dintre coeficientul de viscozitate al unui gaz unitar și integrala $[B, B]$ 158
14. Dezvoltarea mărimilor A și B în polinoame Sonine. Noile expresii ale coeficienților de conductibilitate termică și viscozitate 160
15. Rezolvarea ecuației lui Boltzmann pentru gaze în amestecuri binare 170
16. Exprimarea coeficienților de difuzie și termodifuzie cu ajutorul integralelor $\{D, D\}$ și $\{D, A\}$ 174
17. Calculul expresiilor integrale $\{D, D\}$ și $\{D, A\}$ 177
18. Formule pentru calculul coeficienților de transport 180
19. Coeficientul de viscozitate al unui gaz unitar 182

BCU IASI / CENTRALA DIGITAL LIBRARY

20. Coeficientul de conductibilitate termică al unui gaz unitar 184
21. Calculul coeficientului de difuzie mutuală și al raportului de termodifuzie într-un amestec binar de gaze 185
22. Aprecieri critice ale rezultatelor obținute. Direcții de perfecționare a teoriei 189

Secțiunea a II-a

ELEMENTE DE MECANICĂ STATISTICĂ

Capitolul V. **Statistica particulelor independente** 193

1. Spațiul fazelor. Conceptul de distribuție 193
2. Funcția de distribuție a lui Maxwell și Boltzmann 195
3. Entropie și probabilitate 198
4. Principiul echipartiției energiei 200
5. Deducerea legii distribuției vitezelor din ecuația lui Maxwell și Boltzmann 202

Capitolul VI. **Statistici cuantice** 204

1. Considerații generale 204
2. Mecanica statistică a lui Maxwell și Boltzmann 205
3. Mecanica statistică a lui Bose-Einstein 206
4. Mecanica statistică a lui Fermi-Dirac 208
5. Comparație între cele trei statistici 209

Capitolul VII. **Funcții de partiție** 211

1. Generalități 211
2. Funcția de partiție translațională 215
3. Funcții de partiție rotaționale 217
4. Funcții de partiție vibraționale 225
5. Funcția de partiție a oscilatorului anarmonic 230
6. Influența dilatării moleculelor și a anarmonicității vibrațiilor asupra rotației 231
7. Despre rotația internă 232
8. Funcția de partiție electronică 240
9. Funcția de partiție a spinului nuclear 243

Capitolul VIII. **Capacitățile calorifice ale gazelor** 249

1. Recapitularea unor definiții și formule 249
2. Capacitatea calorifică a gazelor formate din molecule monoatomice 256
3. Capacitatea calorifică a gazelor formate din molecule biatomice 258
4. Capacitatea calorifică a gazelor formate din molecule poliatomice 266

Capitolul IX. **Aplicații ale statisticilor cuantice** 270

1. Numărul stărilor proprii dintr-un domeniu de energie . . 270
2. Stări proprii în ecuația lui Maxwell și Boltzmann 272
3. Aplicații ale statisticii Bose-Einstein 274
4. Aplicații ale statisticii lui Fermi-Dirac 276

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Capitolul X. **Mecanica statistică a ansamblelor** 280

1. Sisteme şi ansamble. Medii. Teoria ergodică 280
2. Teorema lui Liouville. Echilibrul statistic 283
3. Ansamble de sisteme închise 286
4. Ansamble de sisteme deschise 290
5. Fluctuaţii 296

Capitolul XI. **Elemente de statistică cuantică generală** 304

1. Recapitularea unor rezultate din mecanica cuantică . . . 304
2. Matricea densităţii. Analogia cuanto-mecanică cu teorema lui Liouville. Echilibrul statistic 310
3. Ansamble în mecanica statistică cuantică 311

Capitolul XII. **Funcţii de distribuţie ale sistemelor în echilibru** 313

1. Funcţii de distribuţie şi de corelaţie în ansamble canonice . . 313
2. Ecuaţii pentru funcţia de corelaţie a perechilor 319
3. Funcţii de distribuţie şi de corelaţie în mari ansamble canonice 321

Capitolul XIII. **Ecuaţii pentru distribuţia perechilor din corelaţia totală** . 325

1. Ecuaţia HCN 325
2. Ecuaţia lui Percus-Yevick 326

Capitolul XIV. **Elemente de mecanică statistică de neechilibru** 328

1. Operatorul lui Liouville 329
2. Particule libere şi cu interacţii 334
3. Evoluţia în timp. Ecuaţii cinetice 339
4. Despre ireversibilitate 345

Secţiunea a III-a

GAZE REALE

Capitolul XV. **Abateri ale comportării gazelor reale de la legile gazelor perfecte** 350

1. Abateri de la legea lui Boyle-Mariotte 350
2. Abateri de la legea lui Guy-Lussac şi de la legea lui Charles . 352
3. Fenomenul (efectul) Joule-Thomson 353
4. Lichefierea gazelor. Mărimi critice 356
5. Activitatea termodinamică în gaze 358

Capitolul XVI. **Despre forţele intermoleculare** 364

1. Interacţii de multipoli electrici permanenţi 365
2. Forţe de inducţie 370
3. Forţe de dispersie 373
4. Forţe intermoleculare de repulsie 378
5. Potenţiale empirice de interacţie moleculară 381

BCU IAŞI / CENTRU UNIVERSITAR LIBRARY

Capitolul XVII. **Ecuații de stare. Ecuația lui van der Waals** 388

1. Teorema virialului 388
2. Ecuația lui van der Waals 392
3. Evaluarea datelor critice din ecuația lui van der Waals. . 401
4. Ecuația redusă a lui van der Waals 404
5. Principiul stărilor corespondente 407

Capitolul XVIII. **Ecuația virială. Teoria coeficienților viriali** 414

1. Ecuația virială de stare 414
2. Teoria coeficienților viriali și a ecuației viriale de stare . . . 416
3. Calculul coeficienților viriali pentru cîteva potențiale de interacție 427

Capitolul XIX. **Ecuații empirice de stare** 436

1. Ecuații empirice de stare, cu puțini parametri 436
2. Ecuații empirice de stare, cu mai mulți parametri 442
3. Amestecuri de gaze 446

Capitolul XX. **Teoria cuantică a ecuației de stare** 453

1. Metoda funcțiilor de partiție 453
2. Al doilea coeficient virial al gazelor reale 454
3. Principiul stărilor corespondente în mecanica cuantică . . . 457

Capitolul XXI. **Fenomene de transport în gaze reale** 459

1. Principiul stărilor corespondente pentru molecule sferice nepolare 459
2. Principiul stărilor corespondente pentru molecule polare . . 462
3. Teoria fenomenelor de transport în gaze reale după Enskog. . 463
4. Despre generalizarea ecuației lui Boltzmann 466

Secțiunea a IV-a

STAREA SOLIDĂ

Capitolul XXII. **Solide perfecte** 471

1. Generalități 471
2. Energia de rețea a cristalelor moleculare. 473
3. Energia de rețea a cristalelor ionice 477
4. Energia de rețea a cristalelor covalente 486
5. Energia de rețea a cristalelor metalice 486
6. Mișcarea corpusculelor în solide 487
6.1. Separarea mișcării electronilor de mișcarea nucleelor . . . 487
6.2. Mișcarea electronilor în corpuri solide 488
6.2.1. Elemente pregătitoare 488
6.2.2. Descrierea comportării electronilor în cristale cu ajutorul aproximației cîmpului selfconsistent 495
6.2.3. Orbitale Bloch. Teorema lui Bloch 497
6.2.4. Electronul în cîmpul periodic al rețelei cristaline 499
6.2.5. Criteriul general al conductibilității electrice 510
6.2.6. Masa efectivă a electronului în rețele cristaline 513

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

6.2.7. Informații experimentale asupra structurii zonale 515
6.3. Nivelul Fermi 517
6.3.1. Suprafața Fermi. Densitatea stărilor. 520
6.4. Mișcarea nucleelor în corpuri solide 523
6.5. Capacitatea calorifică a corpurilor solide 531
6.6. Noțiunea de fonon. Distribuția fononilor 549

Capitolul XXIII. **Solide reale** 550

1. Generalități 550
2. Defecte punctuale 551
3. Sisteme de notație a defectelor punctuale 557
4. Elemente de teorie statistică a imperfecțiunilor de rețea . . . 559
5. Elemente de teorie cuantică a imperfecțiunilor de rețea . . . 584
6. Dislocații 595
7. Suprafața ca imperfecțiune de rețea. Stări superficiale . . 600
8. Excitoni și polaroni 605

Capitolul XXIV. **Fenomene de transport în medii solide** 609

1. Difuzia 609
2. Integrarea ecuației diferențiale a difuziei referitoare la concentrație 610
2.1. Sistem de difuzie cu distribuție inițială limitată 613
2.2. Sistem de difuzie cuasiinfinit ce constă din două probe în contact 614
2.3. Difuzia radială cu simetrie cilindrică 614
2.4. Difuzia dintr-un curent de gaz într-un solid 615
3. Mecanisme ale difuziei în solide. Semnificația cinetico-moleculară a coeficientului de difuzie în solide. Distanța macroscopică de difuzie 618
4. Difuzia superficială și prin limite intergranulare 624
5. Determinarea coeficientului de difuzie în sisteme solide . . . 625
5.1. Procedee generale de evaluare a coeficientului de difuzie . . . 625
5.1.1. Evaluarea coeficientului de difuzie prin măsurători de concentrație a componentei difuzante într-un punct 625
5.1.2. Evaluarea coeficientului de difuzie prin determinări ale cantității din componenta difuzantă în straturi subțiri de grosimi finite 625
5.1.3. Evaluarea coeficientului de difuzie prin determinarea cantității totale din componenta difuzantă 626
6. Conductibilitatea termică 627
6.1. Date experimentale asupra conductibilității termice a solidelor nemetalice 627
6.2. Date experimentale asupra conductibilității termice a solidelor metalice 628
6.3. Semnificația cinetico-corpusculară a conductivității termice a solidelor 630
6.3.1. Conductivitatea termică fononică 630
6.3.2. Conductivitatea termică electronică 631
7. Viscozitatea solidelor 635

Capitolul XXV. **Proprietăți electrice ale corpurilor solide** 637

1. Clasificarea corpurilor solide din punctul de vedere al conductibilității electrice. 637
2. Determinarea numerelor de transport în conductorii ionici 639

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

3. Conductibilitatea ionică 641
4. Calculul concentrației electronilor în conductori electronici 645
5. Semiconductibilitatea 648
5.1. Semiconductibilitatea intrinsecă 650
5.2. Semiconductibilitatea extrinsecă 653
6. Criterii experimentale pentru stabilirea tipului de semiconductibilitate 659
6.1. Forța termoelectromotoare 659
6.2. Efectul Hall 665
6.3. Criteriul chimic 668
7. Conductibilitatea electrică a metalelor 668
7.1. Concentrația purtătorilor de sarcină în metale 668
7.2. Scurt istoric al dezvoltării teoriei conductibilității electrice a metalelor. Baze experimentale 670
7.3. Teoria elementară a conductivității electrice a metalelor . . 672
8. Forța termoelectromotoare și efectul Hall în metale . . . 679
8.1. Forța termoelectromotoare 679
8.2. Efectul Hall 681

Capitolul XXVI. **Proprietăți cinetice ale purtătorilor de sarcină în corpuri solide** 683

1. Descrierea comportării cinetice a gazului electronic cu ajutorul ecuației lui Boltzmann 683
2. Conductiviitatea electrică a metalelor 686
3. Conductibilitatea termică electronică și forța termoelectromotoare a metalelor 688
3.1. Conductivitatea termică electronică 691
3.2. Forța termoelectromotoare 692

Capitolul XXVII. **Proprietăți optice ale corpurilor solide** 693

1. Generalități 693
2. Proprietăți optice ale dielectricilor și semiconductorilor . 694
2.1. Centri de culoare în halogenurile alcaline 701
2.2. Tranziții neradiative și fenomene de luminescență în dielectrici și semiconductori 709
3. Proprietăți optice ale metalelor 710

Secțiunea a V-a

STAREA LICHIDĂ

GENERALITĂȚI

LICHIDELE CA GAZE COMPRIMATE

Capitolul XXVIII. **Proprietăți de echilibru** 719

1. Principiul continuității 719
2. Presiune internă 723
3. Tensiune superficială 728
4. Legătura dintre tensiunea superficială și căldura de vaporizare 735
5. Tensiunea de vapori a lichidelor 739

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Capitolul XXIX. **Teoria statistică a lichidelor în echilibru** 752

1. Ecuația de stare și funcția de distribuție a perechilor. . . 752
2. Aplicarea ecuațiilor privind distribuția de echilibru a perechilor de molecule 755
3. Tratarea mecanico-statistică a tensiunii superficiale 757
4. Mecanica statistică a fenomenelor de transport în lichide . 760

LICHIDELE CA SOLIDE (CRISTALE) DISTORSIONATE. STĂRI DE ECHILIBRU

Capitolul XXX. **Modelul celular** 764

1. Volumul liber. Ecuația lui Eyring 764
2. Teoria lui Lennard-Jones și Devonshire 767

Capitolul XXXI. **Modelul celular cu goluri** 777

1. Teoria simplificată a modelului celular, cu goluri 778
2. Teoria structurilor semnificative 781
3. Tensiunea superficială după modele reticulare 784
4. Presiunea internă în lichidele ionice 792

Capitolul XXXII. **Modelul tunel** 793

Capitolul XXXIII. **Fenomene de transport în lichide** 796

1. Ecuații empirice ale viscozității lichidelor 796
2. Teorii ale viscozității. 804
3. Difuzia în lichide 814

Capitolul XXXIV **Cristale lichide** 816

1. Proprietățile cristalelor lichide 816
2. Teoria cristalelor lichide 818

S e c ț i u n e a a VI-a

AMESTECURI DE LICHIDE ȘI SOLUȚII

Capitolul XXXV. **Amestecurile de lichide. Generalități** 824

1. Forțe intermoleculare în amestecuri de lichide 824
2. Miscibilitatea lichidelor 827

Capitolul XXXVI. **Relații între volumul, compoziția, presiunea și temperatura amestecurilor lichide** 831

1. Relații între volumul și compoziția amestecurilor 831
2. Relații între volum, temperatură, presiune 838

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Capitolul XXXVII. **Energia totală şi căldura de amestecare a lichidelor** 841

1. Energia unui amestec de lichide 841
2. Călduri de amestecare 843
3. Teoria moleculară a căldurii de amestecare 847

Capitolul XXXVIII. **Tensiunea de vapori a amestecurilor de lichide** 855

1. Amestecuri ideale de lichide. Legea lui Raoult 855
2. Amestecuri neideale de lichide. Activitatea componentelor 858
3. Ecuaţiile lui Margules. Soluţii regulare. Soluţii ideale . . . 861

Capitolul XXXIX. **Modele reticulare ale amestecurilor de lichide** 867

1. Consideraţii generale 867
2. Mecanica statistică a amestecurilor ideale 871
3. Amestecuri regulare 874
4. Miscibilitate limitată 881

Capitolul XL. **Metoda lui Longuet-Higgins. Soluţii conforme** 884

1. Aplicarea metodei la un singur component 884
2. Amestecuri: Soluţii conforme 886

Capitolul XLI. **Teoria potenţialului mediu** 891

1. Teoria potenţialului mediu în prima aproximaţie 891
2. Versiunea îmbunătăţită a teoriei potenţialului mediu . . . 896
3. Comparaţii între cele două aproximaţii ale teoriei potenţialului mediu 900

Capitolul XLII. **Soluţii de gaze în lichide** 902

1. Solubilitatea gazelor în lichide. Legea lui Henry 902
2. Teoria cinetică a dizolvării unui gaz într-un lichid. Variaţia solubilităţii cu temperatura 906

Capitolul XLIII. **Soluţii diluate de solide în lichide. Neelectroliţi** 909

1. Coborîrea tensiunii de vapori a solventului. Legea lui Raoult . 909
2. Ridicarea punctului de fierbere al soluţiilor 913
3. Coborîrea punctului de congelare al soluţiilor. 916
4. Presiunea osmotică a soluţiilor 920

Capitolul XLIV. **Soluţii concentrate de neelectroliţi** 930

1. Solubilitatea neelectroliţilor 930
2. Volumele molare şi căldurile de dizolvare ale soluţiilor concentrate 936

Capitolul XLV. **Soluţii de electroliţi** 938

1. Abaterile soluţiilor de electroliţi. Teoria ionilor liberi a lui Arrhenius 939

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

2. Conductibilitatea electrică a soluțiilor. Formula lui Arrhenius 942
3. Echilibrul de disociație. Anomaliile electroliților tari . . . 945
4. Activitatea soluțiilor de electroliți 947

Capitolul XLVI. **Teoria cinetică a soluțiilor de electroliți tari** 953

1. Teoria lui Debye-Hückel 953
2. A doua aproximație a teoriei lui Debye-Hückel 962
3. Teoria lui Gronwall, La Mer și Sandved 966
4. Teoria lui Bjerrum a asociației ionilor 969
5. Soluții concentrate de electroliți 972

Capitolul XLVII. **Soluții solide** 979

1. Volumul cristalelor mixte în funcție de compoziție 979
2. Căldura de amestecare 980
3. Tensiunea de vapori a cristalelor mixte 981

Apendice I. Integrala lui Poisson 983

Apendice II. Efectuarea integralelor de forma $\int_0^\infty x^p e^{-\lambda x^2} dx$ 983

Apendice III. Integrale euleriene 985
Apendice IV. Volumul unei sfere într-un spațiu cu n dimensiuni 987
Apendice V. Unghiul solid 988
Apendice VI. Calculul elementului de arie în coordonate curbilinii 989
Apendice VII. Elemente de calcul vectorial și tensorial 992
Apendice VIII. Recapitularea unor elemente din mecanica clasică 1003
Apendice IX. Elemente din calculul probabilităților 1012
Apendice X. Unghiurile lui Euler 1016
Apendice XI. Deducerea funcției rotaționale de partiție a rotatorului asimetric, cu ajutorul unghiurilor lui Euler 1018

Apendice XII. Efectuarea integralei $\int_0^\infty x^{1/2} e^{-x} dx$ 1019

Apendice XIII. Coeficienții din dezvoltarea pentru 2 centre 1020
Apendice XIV. Teorema lui Hellmann-Feynman 1021
Apendice XV. Clustere ireductibile 1023
Apendice XVI. Cîteva valori ale unor coeficienți viriali 1026
Apendice XVII. 1027
Apendice XVIII. Justificarea formulei (XXII, 6 — 193) 1027
Apendice XIX. Justificarea formulei (XXII, 6 — 194) 1029
Apendice XX. Justificarea formulei (XXXIII, 2—20) 1030
Apendice XXI. Justificarea unor formule din teoria potențialului mediu 1031

Introduction to Physical chemistry. II, 1. The molecular-kinetic theory of matter (Abstract) 1034

BCU IAȘI CENTRUL UNIVERSITY LIBRARY

INTRODUCERE

Volumul al II-lea din „Introducere în chimia fizică" are drept obiect teoria corpusculară a stărilor de agregare și cinetica chimică. Problemele expuse reprezintă o continuare și dezvoltare firească a materialului prezentat în primul volum, referitor la structura atomilor și moleculelor, ca și la semnificația forței chimice și a valenței[1]. *Pentru a pune în evidență această legătură de continuitate, să observăm că în cadrul primului volum s-au studiat procese la care participă un număr mic de corpuscule. Spre exemplu, la procesul de emisie a radiațiilor de către atomii hidrogenoizi participă doar două corpuscule, nucleul de sarcină* Ze^+ *și electronul de sarcină* e^-. *În cazul cînd se presupune nucleul imobil, la producerea fenomenului ia parte doar o singură particulă — electronul. Un alt exemplu de proces la care participă un număr mic de corpuscule, prezentat de asemenea în primul volum, ni-l oferă formarea moleculei de hidrogen din atomi.*

Procesele de tipul celor menționate, la care iau parte un număr mic de corpuscule, pot fi denumite procese elementare. *Studiul lor s-a dovedit util pentru rezolvarea unor probleme de chimie fizică avînd o deosebită însemnătate, ca semnificația forței chimice și a valenței.*

La fenomenele chimice urmărite în laborator sau care au loc în instalațiile industriale participă însă un număr foarte mare de corpuscule. De aceea, înarmați cu cunoștințele referitoare la particulele materiale și procesele elementare, trebuie să facem un pas mai departe și să considerăm corpurile și sistemele de corpuri ca fiind formate dintr-un număr mare de corpuscule, procesele chimice urmînd a fi tratate ținînd seama de condițiile reale în care acestea se produc, cu implicarea unui număr foarte mare de unități materiale (atomi, ioni, molecule). Urmează deci, să dezvoltăm în cadrul primei părți din acest volum, teoria corpusculară a materiei, astfel încît să putem cuprinde într-un sistem științific unitar corpurile materiale în starea lor naturală de agregare. Reacțiile chimice în condițiile participării la desfășurarea lor a unui mare număr de corpuscule urmează să fie prezentate în partea a doua.

Prima parte a scopului propus se rezolvă în cadrul teoriei corpusculare a stărilor de agregare. Problema fundamentală care se pune poate fi schițată în felul următor: păstrînd în continuare teoria corpusculară a materiei, admițînd că sistemele materiale (corpurile) sînt formate din atomi, molecule, ioni etc., să explicăm însușirile acestora prin însușirile corpusculelor constitutive (dimensiunile, forma, masa acestora) și prin starea lor de mișcare (viteza, energia, forțele de interacție dintre corpuscule). Pentru formularea mai exactă a problemei, reamintim că starea macroscopică a corpurilor și a sistemelor de corpuri este caracterizată prin așa-numitele mărimi de stare: volumul V, *presiunea* P *și temperatura* T. *În locul volumului, se utilizează uneori volumul specific* v *sau densitatea* ρ, *iar în cazul amestecurilor și soluțiilor — concentrația* c. *Între aceste mărimi de stare există relații determinate, cunoscute*

[1] Vol. I, 1. și vol. I, 2.

sub numele de ecuații de stare. Exemplul unei asemenea ecuații de stare îl constituie ecuația lui van der Waals ce descrie comportarea gazelor reale,

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT,$$

în care a *și* b *sînt constante ce depind de natura gazului, iar* R *este constanta universală a gazelor.*

Uneori se consideră dependența dintre numai două mărimi de stare, a treia fiind menținută constantă. În cazul gazelor, relațiile de dependență rezultate constituie așa-numitele legi ale gazelor : legea Boyle-Mariotte, legea lui Gay-Lussac și legea lui Charles. În lumina acestor considerații, problema fundamentală a teoriei corpusculare a stărilor de agregare poate fi reformulată în felul următor : să se găsească semnificația moleculară a mărimilor de stare și să se deducă legile și ecuațiile de stare, raportîndu-le la însușirile și la starea de mișcare a moleculelor. Întrucît particulele, independent de starea de agregare a sistemului care le conține, sînt presupuse în mișcare, teoria corpusculară a stărilor de agregare se mai numește și teoria cinetică a stărilor de agregare *sau* teoria cinetică a materiei.

Transformările fizice și chimice ale corpurilor oglindesc schimbări care intervin în organizarea și în starea de mișcare a corpusculelor. De aceea, teoria cinetică a stărilor de agregare deschide perspectiva înțelegerii reacțiilor chimice în condițiile în care acestea se produc. Ramura din chimia fizică care se ocupă de studiul desfășurării reacțiilor chimice în legătură cu factorii ce o determină sau influențează se numește cinetică chimică.

Teoria cinetică a stărilor de agregare urmează a fi dezvoltată ținînd seama de faptul că rezultatele obținute în cadrul studiului structurii atomilor și moleculelor își păstrează valabilitatea. Cunoștințele trebuie însă completate cu idei noi și, mai ales, cu metode noi. Aceste cerințe rezultă din faptul că numai în mod excepțional însușirile sistemelor rezultă prin însumarea simplă a însușirilor corpusculelor constitutive. În general, la comasarea corpusculelor se produc influențe și legătura dintre proprietățile sistemului și ale corpusculelor care-l alcătuiesc nu mai apare în mod evident. Un exemplu de mărime ce se conservă la formarea sistemelor din particule este masa, care poate fi calculată aditiv prin simpla însumare a maselor particulelor. Nu tot același lucru se întîmplă cu temperatura, presiunea, viscozitatea, conductibilitatea termică și alte proprietăți. Dealtfel, noțiunile de temperatură, presiune, viscozitate sau conductibilitate termică referitoare la o singură corpuscul sînt lipsite de sens. Din cele arătate rezultă în mod evident că, deși comportarea fiecărei molecule în parte poate fi descrisă prin legile mecanicii, mișcarea unui sistem molecular este calitativ diferită de simpla mișcare mecanică.

Dispunem de două metode care se dovedesc utile pentru dezvoltarea teoriei corpusculare a stărilor de agregare : metoda statistică *și* metoda cinetică. *Între acestea există legături interne care îngreunează delimitarea lor netă. În cadrul metodei statistice se urmărește comportarea unui număr mare de corpuscule. În asemenea condiții, metoda statistică conduce la teoreme și concluzii de probabilitate care au însă valabilitate de legi exacte. Metoda statistică se aplică îndeosebi la stările de echilibru și numai în ultimul timp a început să fie adaptată pentru tratarea stărilor de neechilibru. Această metodă se caracterizează printr-un nivel ridicat de abstractizare.*

Metoda cinetică este mai intuitivă și operează cu mărimi moleculare. Se atribuie fiecărei molecule mărimi caracteristice de stare (coordonate de poziție, impulsuri) și se urmărește modificarea acestora în timp, sub influența forțelor interne (intermoleculare) sau externe (electrice, magnetice). Dacă sînt date coordonatele de poziție și proiecțiile impulsurilor la un moment dat, cu ajutorul mecanicii clasice se pot rezolva ecuațiile de mișcare ale corpusculelor și se poate determina starea de mișcare a acestora pentru orice alt moment ulterior. Deși, în principiu, problema pare simplă, rezolvarea acesteia prezintă numeroase dificultăți[1].

Într-adevăr, să considerăm o moleculă-gram dintr-un gaz în care se găsesc aproximativ 10^{24} corpuscule. Pentru caracterizarea stării inițiale a sistemului sînt necesare $3 \cdot 10^{24}$ coordonate de poziție și $3 \cdot 10^{24}$ coordonate pentru proiecțiile impulsurilor. Să presupunem că mecanica clasică constituie o aproximație acceptabilă pentru descrierea mișcării sistemului și că ecuația de mișcare ar putea fi, cel puțin în principiu, rezolvată cu ajutorul unei mașini electronice de calcul cu performanțe fantastice. Moleculele gazului se ciocnesc între ele, iar timpul care separă două ciocniri consecutive, în condiții normale, este de ordinul a 10^{-9} secunde. Urmează deci că pentru a avea tabloul modificărilor suferite de sistem într-o secundă sînt necesare $3 \cdot 10^{24} \cdot 10^{9} = 3 \cdot 10^{33}$ date pentru poziții și tot atîtea pentru impulsuri. Un asemenea număr imens de date nu poate fi cuprins de mintea omenească. Dar nici nu avem nevoie de un număr atît de mare de informații întrucît, în practică, nu operăm cu pozițiile individuale ale moleculelor, ci cu efecte mijlocii produse de grupe mari de molecule. În asemenea condiții, teoria cinetică trebuie să se mulțumească cu un breviar statistic de date, exprimate prin funcții care dau numărul de corpuscule cu viteze sau energii cuprinse într-un anumit interval. Asemenea funcții poartă numele de funcții de repartiție sau de distribuție. *Din cele arătate, rezultă că, atît prin metoda cinetică cît și prin cea statistică, se ajunge în cele din urmă la necesitatea determinării funcțiilor de distribuție.*

În urma considerațiilor de mai înainte, planul expunerii materialului se conturează clar. Acesta urmează a fi împărțit în două părți principale:

— Teoria cinetică a materiei *care se va referi la gaze și amestecuri gazoase, lichide și soluții, precum și la corpuri solide, utilizînd atît metoda cinetică cît și metoda statistică.*

— Cinetica chimică *ce va cuprinde legile după care se desfășoară în timp reacțiile chimice în diferitele stări de agregare.*

---

[1] Norman Davidson, „Statistical Mechanics", New York, San Francisco, Toronto London, 1962, p. 2.

Secțiunea I

TEORIA CINETICĂ A GAZELOR

Capitolul I

TEORIA CINETICĂ A GAZELOR PERFECTE

1. GENERALITĂȚI

Pentru simplitatea lor, vom considera la început sistemele gazoase, în care materia se găsește într-o stare înaintată de rarefiere. Asemenea gaze, denumite *gaze perfecte*, se caracterizează prin cîteva legi simple, pe care le vom reaminti în cele ce urmează.

Legea lui Boyle-Mariotte. În transformările izoterme, produsul dintre presiunea și volumul uneia și aceleiași mase de gaz păstrează o valoare constantă,

$$PV = \text{const.}, \qquad (\text{I}, 1-1)$$

pentru $t = \text{const.}$, sau $T = \text{const.}$, t și T desemnînd temperatura gazului exprimată în °C și °K, respectiv ($T = t + 273{,}15$).

Legea lui Gay-Lussac. În transformările izobare[1], volumul unei mase gazoase variază cu temperatura sa, conform relației:

$$V = V_0(1 + \alpha t), \qquad (\text{I}, 1-2)$$

în care α este coeficientul de dilatare, avînd aceeași valoare pentru toate gazele, egală cu $\frac{1}{273{,}15}$.

Legea lui Charles. Transformările izochore sînt descrise de relația:

$$P = P_0(1 + \beta t), \qquad (\text{I}, 1-3)$$

în care β este coeficientul de creștere a presiunii. Pe baza expresiilor (I, 1—1), (I, 1—2) și (I, 1—3), se poate arăta cu ușurință că:

$$\alpha = \beta.$$

[1] Prin V_0 și P_0 s-au notat respectiv volumul și presiunea masei gazoase la 0°C.

BCU IAȘI / CENTRU UNIVERSITY LIBRARY

Ecuația de stare a gazelor perfecte. Reunind ecuațiile (I, 1—1) și (I, 1—2), se obține ecuația de stare a gazelor perfecte:

$$PV = \frac{P_0 V_0}{273{,}15} T.$$

Pentru un mol de gaz, ecuația ia forma:

$$PV = RT, \qquad \text{(I, 1—4)}$$

R fiind constanta gazelor perfecte, egală cu $8{,}3 \cdot 10^7$ ergi/grad. În general, pentru o masă gazcasă constituită din n moli, ecuația (I, 1—4) devine:

$$PV = nRT. \qquad \text{(I, 1—4')}$$

Legea lui Dalton. Presiunea unui amestec de gaze este egală cu suma presiunilor parțiale ale gazelor componente. Prin presiune parțială se înțelege presiunea exercitată de fiecare din gaze dacă ar ocupa singur, în aceleași condiții, volumul total al amestecului.

Legea lui Avogadro. Volume egale de gaze, în condiții identice de temperatură și presiune, conțin același număr de molecule. Numărul de molecule care se găsesc într-un mol de substanță poartă numele de *numărul lui Avogadro*, valoarea sa fiind $N = 6{,}02 \cdot 10^{23}$.

2. DIN ISTORICUL TEORIEI CINETICE A GAZELOR[1]

Am reamintit pe scurt legile pe care urmează să le deducem, ca simple consecințe ale unei reprezentări de ansamblu despre starea de mișcare a corpusculelor ce constituie gazul. Ideea aceasta, în principiu, nu este nouă, ci își are originea în antichitatea greacă[2], fiind reluată ulterior de către Boyle (1660) și Newton (1723) care au propus un model statistic al gazelor, arătînd că dacă, între corpusculele constitutive ale unui gaz se exercită forțe invers proporționale cu distanța, presiunea gazului devine funcție liniară de densitate. Se regăsește în acest mod legea lui Boyle-Mariotte.

Hooke (1678) a încercat — e drept, în mod confuz — să explice legea lui Boyle-Mariotte, presupunînd moleculele în mișcare. Daniel Bernoulli (1738) a elaborat prima teorie cinetică a gazelor. Lomonosov a încercat în 1747 să atribuie însușirilor gazelor o semnificație cinetică, în lucrarea sa intitulată „Teoria forței elastice a aerului".

În 1845, Joule face o experiență concludentă împotriva teoriei statice a lui Newton[3]. Într-unul din cele două compartimente ale unui recipient vidat, plasat într-un termostat, a fost introdus un gaz la presiune redusă; ulterior, gazul a fost lăsat să se destindă în vid, pentru a ocupa

---

[1] J. R. PARTINGTON, „An Advanced Treatise on Physical Chemistry", vol. I, London, New York, Toronto, 1949, p. 234.

[2] Vol. I, 1, p. 27.

[3] JOULE a reluat de fapt o experiență mai veche, datorată lui Gay-Lussac (1803).

și al doilea compartiment (fig. I—1). Experiența a arătat că destinderea nu este însoțită de nici un efect termic. Or, dacă între moleculele gazului perfect s-ar exercita forțe, destinderea care tinde să îndepărteze corpusculele ar fi trebuit să aibă loc cu modificarea energiei sistemului, fapt care s-ar fi înregistrat prin modificarea temperaturii. Experiența, așa cum am văzut, infirmă această ipoteză.

Clausius (1857), bazat pe observațiile lui Joule și Krönig (1856), elaborează o „teorie mecanică a căldurii", arătînd că aceasta este o formă

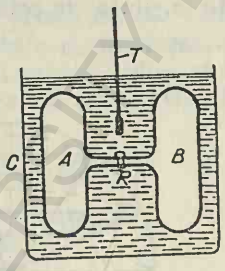


Fig. I — 1. — Schema dispozitivului experimental utilizat de Gay-Lussac. T — termometru; A, B — compartimente ale recipientului; R — robinet; C — vas cu lichid termostatat.

a energiei de mișcare a particulelor. Maxwell (1859) a stabilit pe cale teoretică celebra lege de distribuție a vitezelor. Împreună cu Boltzmann, Maxwell a fundamentat teoria cinetică a gazelor. Denumirea de „teorie cinetică" a fost dată de către Kelvin în anul 1871. După anul 1900, teoria cinetică a gazelor a fost dezvoltată de către Enskog, Chapman și Cowling[1] și alții.

Kenard [2] subliniază că, astăzi, teoria cinetică a gazelor este poate a doua, după teoria lui Coppernic, a sistemului solar, în ceea ce privește verificările numeroase ce i-au fost aduse și certitudinea rezultatelor obținute.

3. PREMISELE TEORIEI CINETICE A GAZELOR PERFECTE

— Gazele perfecte fiind fluide ușoare, rarefiate, volumul real ocupat de molecule este neglijabil în comparație cu volumul recipientului.

— Distanța mijlocie dintre molecule fiind mare, forțele intermoleculare care, în general, scad repede cu distanța, sînt neglijabile.

— Deoarece între molecule nu se exercită forțe, mișcarea moleculelor este, potrivit principiului inerției, rectilinie și uniformă, iar energia gazului se reduce la energia cinetică a moleculelor sale.

— În mișcarea lor, moleculele gazului se ciocnesc între ele. În procesul de ciocnire, moleculele se comportă ca sfere elastice. Această premisă este riguros valabilă pentru moleculele monoatomice cu simetrie sferică.

---

[1] S. Chapman, T. G. Cowling, "The Mathematical Theory of Non Uniform Gases", Cambridge, 1960.

[2] E. H. Kenard, "Kinetic Theory of Gases", New York, London, 1938.

— Toate direcţiile de mişcare ale moleculelor sînt considerate egal de probabile. Nu există o relaţie între viteza moleculelor şi direcţia lor de mişcare, cu alte cuvinte — mişcarea este dezordonată, haotică.

Să facem o aplicaţie imediată a premisei dezordinii elementare şi anume, să calculăm numărul de molecule $dN_{i,\vartheta}$, de viteză c_i, care fac cu o direcţie dată un unghi cuprins între ϑ şi $\vartheta+d\vartheta$. În acest scop, să notăm cu N_i numărul de molecule cu viteza c_i. Premisa dezordinii elementare ne arată că locul geometric al extremităţilor vectorilor c_i este o sferă cu raza c_i (fig. I—2) pe care se găsesc N_i puncte, repartizate cu o densitate constantă σ, dată de relaţia :

$$N_i = 4\pi\,\sigma\,c_i^2.$$

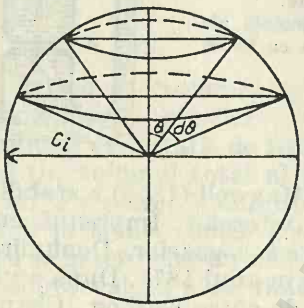


Fig. I—2.— Sfera extremităţilor vectorilor c_i.

Dacă direcţia care interesează este normală la planul ecuatorial, în centrul sferei, atunci numărul de corpuscule care fac cu aceasta un unghi cuprins între ϑ şi $\vartheta+d\vartheta$ este egal cu numărul de puncte cuprins în zona sferică cu deschiderea unghiulară $d\vartheta$. Acest număr care este chiar $dN_{i,\vartheta}$, se obţine prin înmulţirea suprafeţei zonei sferice cu densitatea σ.

$$dN_{i,\vartheta} = 2\pi\,\sigma\,c_i^2\,\sin\vartheta\,d\vartheta.$$

Din ultimele două relaţii rezultă :

$$dN_{i,\vartheta} = \frac{N_i}{2}\sin\vartheta\,d\vartheta. \qquad (I,3-1)$$

Acest rezultat va fi utilizat în cele ce urmează.

4. SEMNIFICAŢIA CINETICO-MOLECULARĂ A MĂRIMILOR DE STARE

4.1. SEMNIFICAŢIA CINETICO-MOLECULARĂ A PRESIUNII UNUI GAZ PERFECT

Prin definiţie, presiunea P este raportul dintre forţa aplicată pe o anumită suprafaţă şi suprafaţa de aplicaţie. Potrivit celei de-a doua legi din mecanică, forţa cu care o moleculă acţionează pe suprafaţa de

aplicație este legată de variația impulsului acesteia prin relația :

$$F = \frac{d}{dt}(mv),$$

m fiind masa iar v viteza particulei. Rezultă astfel că presiunea reprezintă variația impulsului moleculelor în unitatea de timp pe unitatea de suprafață sau impulsul transportat de molecule în unitatea de timp pe unitatea de suprafață a peretelui recipientului.

Pentru stabilirea semnificației cinetice a presiunii, să considerăm acum un mol-gram de gaz, format din N molecule monoatomice, asimilabile cu sfere elastice. Considerațiile ce urmează se pot aplica și la molecule poliatomice, dar numai pentru mișcarea lor de translație. Din cele N molecule, să presupunem că :

N_1 molecule au viteze cuprinse între c_1 și c_1+dc_1,

N_2 molecule au viteze cuprinse între c_2 și c_2+dc_2,

. . . . . .

N_i molecule au viteze cuprinse între c_i și c_i+dc_i

. . . . . .

Fie V, volumul gazului.

În prima etapă a calculului vom considera impulsul transportat la perete de către o singură moleculă. Pentru efectuarea calculului vom presupune că ciocnirile moleculelor de pereții recipientului sînt elastice. Fie ϑ unghiul pe care-l face direcția de mișcare a moleculei considerate cu normala la peretele recipientului (fig. I—3). Să presupunem că molecula al cărei impuls transportat la perete dorim să-l calculăm, face parte din grupul N_i și are, prin urmare, viteza c_i.

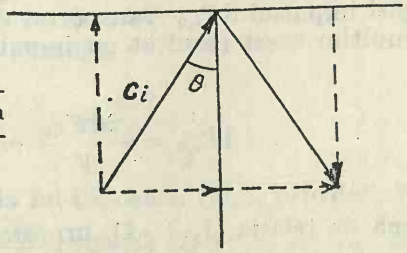


Fig. I—3.— Modificarea vitezei unei molecule în urma ciocnirii cu peretele recipientului.

Din figură, rezultă că în urma ciocnirii elastice cu suprafața recipientului, componenta vitezei normală pe suprafața recipientului își modifică semnul, pe cînd componenta paralelă cu suprafața recipientului nu suferă nici o schimbare. Ca atare, în calculul variației impulsului, urmează să se ia în considerare numai variația componentei normale la suprafața recipientului. Valorile acestei componente, înainte și după ciocnire, sînt respectiv $mc_i \cos\vartheta$ și $-mc_i \cos\vartheta$, m fiind masa unei molecule.

Diferența :

$$mc_i \cos\vartheta - (-mc_i \cos\vartheta) = 2mc_i \cos\vartheta$$

reprezintă tocmai impulsul transportat la peretele recipientului de către o moleculă de viteză c_i și orientarea arătată.

Să facem acum un pas mai departe și să calculăm impulsul $dP_{i,\vartheta}$ transportat în unitatea de timp pe unitatea de suprafață a recipientului de către grupul de molecule $dN_{i,\vartheta}$, cu viteza c_i și care fac cu normala la peretele recipientului un unghi cuprins între ϑ și $\vartheta + d\vartheta$. Moleculele din acest grup care, în unitatea de timp, ajung la unitatea de supra-

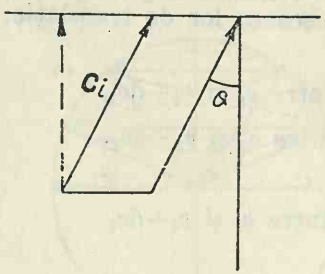


Fig. I—4.— Cilindru oblic având volumul egal cu $c_i \cos\vartheta$.

față a peretelui recipientului, se găsesc în cilindrul oblic cu baza de 1 cm² și cu generatoarea egală cu c_i. Volumul acestui cilindru este egal cu $c_i \cos\vartheta$ (fig. I—4), iar numărul moleculelor pe care-l conține este dat de expresia :

$$\frac{dN_{i,\vartheta}}{V} c_i \cos\vartheta.$$

Pentru a găsi impulsul $dP_{i,\vartheta}$ transportat de acest grup de molecule, trebuie să înmulțim acest rezultat cu impulsul transportat de o moleculă. Se obține :

$$dP_{i,\vartheta} = \frac{2dN_{i,\vartheta}}{V} mc_i^2 \cos^2\vartheta.$$

Ținînd seama de relația (I, 3—1), urmează că :

$$dP_{i,\vartheta} = \frac{N_i}{V} mc_i^2 \cos^2\vartheta \sin\vartheta \, d\vartheta, \qquad (I, 4—1)$$

în care N_i reprezintă numărul de molecule de viteză c_i.

Mai departe, urmează să calculăm impulsul P_i transportat în unitatea de timp pe unitatea de suprafață a recipientului de către numărul N_i de molecule cu viteza c_i, independent de orientarea lor. Acesta se

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

obține prin integrarea expresiei (I, 4—1) pentru valorile unghiului ϑ cuprinse între 0 și $\frac{\pi}{2}$.

$$P_i = \frac{N_i m_i c_i^2}{V} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \cos^2\vartheta \sin\vartheta \, d\theta = \frac{N_i}{3V} c_i^2. \qquad \text{(I, 4—2)}$$

Însumînd acum toate expresiile P_i, pentru toate grupele de molecule, obținem impulsul total transportat de molecule în unitatea de timp pe unitatea de suprafață a recipientului, adică tocmai presiunea P a gazului:

$$P = \frac{m}{3V} (N_1 c_1^2 + N_2 c_2^2 + \ldots + N_i c_i^2 + \ldots)$$

sau

$$P = \frac{m}{3V} \sum_i N_i c_i^2. \qquad \text{(I, 4—3)}$$

Relația (I, 4—3) poate fi transformată într-o formulă de lucru, introducînd așa-numita medie a pătratelor vitezelor, $\overline{c^2}$, care se definește astfel:

$$\overline{c^2} = \frac{N_1 c_1^2 + N_2 c_2^2 + \ldots + N_i c_i^2 + \ldots}{N_1 + N_2 + \ldots + N_i + \ldots} = \frac{\sum_i N_i c_i^2}{\sum_i N_i} = \frac{\sum_i N_i c_i^2}{N} \qquad \text{(I, 4—4)}$$

unde:

$$\sum_i N_i = N.$$

Din relațiile (I, 4—3) și (I, 4—4), rezultă:

$$P = \frac{2}{3V} N \frac{m\overline{c^2}}{2}, \qquad \text{(I, 4—5)}$$

cunoscută sub numele de formula lui Clausius. Cum, prin definiție, densitatea ρ a gazului este egală cu $\frac{Nm}{V}$, relația (I, 4—5) se mai poate pune sub forma:

$$P = \frac{\rho}{3} \overline{c^2}. \qquad \text{(I, 4—6)}$$

Relațiile (I, 4—5) și (I, 4—6) ne arată că presiunea unui gaz reprezintă două treimi din energia cinetică a moleculelor sale din unitatea de volum și este proporțională cu densitatea gazului și cu media pătratelor vitezelor moleculare. Aceasta este semnificația cinetico-moleculară a presiunii.

BIBLIOTECA CENTRALĂ UNIVERSITARĂ IAȘI

4.2. SEMNIFICAȚIA CINETICO-MOLECULARĂ A TEMPERATURII

Formula (I, 4—5) poate fi transcrisă sub forma:

$$PV = \frac{2}{3} N \frac{\overline{mc^2}}{2}. \qquad \text{(I, 4—7)}$$

Din (I, 1—4) și (I, 4—7), rezultă succesiv:

$$RT = \frac{2}{3} N \frac{\overline{mc^2}}{2},$$

$$T = \frac{2}{3} \frac{N}{R} \frac{\overline{mc^2}}{2} = \frac{2}{3k} \frac{\overline{mc^2}}{2}, \qquad \text{(I, 4—8)}$$

k fiind constanta gazelor perfecte pentru o singură moleculă, numită *constanta lui Boltzmann*.

Ultimele relații oglindesc semnificația cinetico-moleculară a temperaturii gazului: temperatura este direct proporțională cu energia cinetică medie a moleculelor. Căldura apare astfel ca energie mecanică a moleculelor. Această reprezentare stă la baza teoriei mecanice a căldurii.

În gazele perfecte, așa cum am văzut, nu se exercită forțe intermoleculare și energia gazului, E, se reduce la energia sa cinetică. Din (I, 4—8) rezultă:

$$E = N \frac{\overline{mc^2}}{2} = 3 \frac{RT}{2} \qquad \text{(I, 4—9)}$$

sau,

$$\varepsilon = 3 \frac{kT}{2}, \qquad \text{(I, 4—10)}$$

ε fiind energia care revine unei molecule.

Premisa dezordinii elementare ne permite să stabilim un principiu important, numit *principiul echipartiției energiei* care, în generalitatea sa, va fi demonstrat mai tîrziu.

Dacă ținem seama de binecunoscuta relație:

$$\overline{c^2} = \overline{u^2} + \overline{v^2} + \overline{w^2},$$

în care $\overline{u^2}$, $\overline{v^2}$ și $\overline{w^2}$, reprezintă mediile pătratelor proiecțiilor mărimii $(\overline{c^2})^{1/2}$ pe trei axe rectangulare OX, OY, OZ, rezultă:

$$\frac{\overline{mc^2}}{2} = \frac{m\overline{u^2}}{2} + \frac{m\overline{v^2}}{2} + \frac{m\overline{w^2}}{2}.$$

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Potrivit premisei dezordinii elementare, toate direcțiile de mișcare sînt egal de probabile și deci :

$$\overline{u^2} = \overline{v^2} = \overline{w^2}.$$

Prin urmare :

$$\frac{m\overline{u^2}}{2} = \frac{m\overline{v^2}}{2} = \frac{m\overline{w^2}}{2} = \frac{kT}{2}. \qquad \text{(I, 4—11)}$$

Acest rezultat arată că energia moleculelor dintr-un gaz perfect monoatomic se repartizează în mod egal pe direcțiile libere de mișcare — pe gradele de libertate — , fiecărui grad de libertate revenindu-i o cantitate de energie egală cu $\frac{kT}{2}$. Într-un gaz perfect format din molecule poliatomice, rezultatul este deocamdată valabil pentru mișcarea de translație a moleculelor.

Calculul mediei pătratelor vitezelor. Din relația (I, 4—9), rezultă :

$$\overline{c^2} = \frac{3RT}{Nm} = \frac{3RT}{M} = \frac{3kT}{m},$$

în care M reprezintă masa moleculară a gazului iar m masa unei molecule. Rădăcina pătrată a mediei pătratelor vitezelor $(\overline{c^2})^{1/2}$ care are dimensiunea unei viteze, se calculează cu ajutorul relațiilor :

$$(\overline{c^2})^{1/2} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}. \qquad \text{(I, 4—12)}$$

Valorile rădăcinii pătrate a mediei pătratelor vitezelor pentru diferite gaze sînt apropiate de valorile vitezei medii $\bar{c}$, definită prin relația :

$$\bar{c} = \frac{\sum_i N_i c_i}{N},$$

așa cum rezultă din tabloul I—1.

TABLOUL I—1

Valorile rădăcinii pătrate a mediei pătratelor vitezelor $(\overline{c^2})^{1/2}$ și vitezei medii $\bar{c}$, în m/s, pentru cîteva gaze la 0°C

Gaz	$(\overline{c^2})^{1/2}$	$\bar{c}$
H_2	1 839	1 694
He	1 310	1 207
Ne	584	538
A	412	380
Kr	286	262

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

4.3. CALCULUL NUMĂRULUI DE CIOCNIRI AL MOLECULELOR ÎN UNITATEA DE TIMP PE UNITATEA DE SUPRAFAȚĂ A RECIPIENTULUI. LEGĂTURA DINTRE ACEST NUMĂR ȘI PRESIUNEA GAZULUI

Să considerăm din nou o moleculă-gram de gaz formată din N molecule din care :

N_1 molecule au vitezele cuprinse între c_1 și c_1+dc_1

N_2 molecule au vitezele cuprinse între c_2 și c_2+dc_2

. . . . . .

N_i molecule au vitezele cuprinse între c_i și c_i+dc_i

. . . . . .

Fie V, volumul gazului. Ne propunem să calculăm numărul ν de molecule care, în unitatea de timp, ciocnesc unitatea de suprafață a peretelui recipientului.

Într-o primă etapă, vom calcula numărul de ciocniri $d\nu_{i,\vartheta}$ efectuate în unitatea de timp, pe unitatea de suprafață, de către moleculele de viteză c_i care fac cu normala la peretele recipientului un unghi cuprins între ϑ și $\vartheta+d\vartheta$. După cum s-a arătat la calculul presiunii :

$$d\nu_{i,\vartheta} = \frac{dN_{i,\vartheta}}{V} c_i \cos\vartheta = \frac{N_i}{2V} c_i \cos\vartheta \sin\vartheta \, d\vartheta.$$

Numărul de ciocniri ν_i efectuate în unitatea de timp pe unitatea de suprafață de moleculele N_i având viteza c_i și toate orientările posibile, se calculează prin integrarea expresiei precedente pentru ϑ variind între 0 și $\frac{\pi}{2}$.

$$\nu_i = \frac{N_i c_i}{2V} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \cos\vartheta \sin\vartheta \, d\vartheta = \frac{N_i c_i}{4V}. \qquad \text{(I, 4—13)}$$

În sfîrșit, numărul total ν de ciocniri efectuate de moleculele gazului în unitatea de timp și pe unitatea de suprafață a recipientului se află însumînd expresiile ν_i pentru toate grupele N_i de molecule cu vitezele c_i.

$$\nu = \frac{\sum_i N_i c_i}{4V} = \frac{N\bar{c}}{4V}. \qquad \text{(I, 4—14)}$$

Cum, potrivit legii gazelor perfecte,

$$V = \frac{RT}{P},$$

BCU IAȘI CENTRUL UNIVERSITAR LIBRARY

rezultă pentru ν relaţia:

$$\nu = \frac{NP\bar{c}}{4RT}, \qquad \text{(I, 4—15)}$$

de unde:

$$P = \frac{4kT}{\bar{c}}\,\nu. \qquad \text{(I, 4—16)}$$

5. EXPLICAŢIA CINETICO-MOLECULARĂ A LEGILOR GAZELOR PERFECTE

După ce am arătat legătura dintre mărimile de stare şi mărimile cinetico-moleculare, urmează să explicăm legile gazelor perfecte cu ajutorul formulei fundamentale (I, 4—5) stabilită mai înainte.

— *Legea lui Boyle-Mariotte.* La temperatură constantă (T = const.), energia cinetică mijlocie a unei molecule este constantă $\left(\frac{1}{2}mc^2 = \text{const.}\right)$, şi formula (I, 4—5) conduce la expresia:

$$PV = \text{const.} \qquad \text{(I, 5—1)}$$

Se regăseşte în acest fel legea lui Boyle-Mariotte.

— *Legea lui Gay-Lussac.* Să considerăm aceeaşi masă gazoasă — un mol, de exemplu — la temperatura T egală cu $t + 273{,}15°\text{K}$. În asemenea condiţii, ecuaţia fundamentală (1, 4—5) devine:

$$PV = \frac{2}{3}N\left(\frac{m\bar{c}^2}{2}\right)_T = RT. \qquad \text{(I, 5—2)}$$

Aceeaşi ecuaţie, aplicată pentru 0°C, corespunzător la $T_0 = 273{,}15°\text{K}$, conduce la:

$$PV_0 = \frac{2}{3}N\left(\frac{m\bar{c}^2}{2}\right)_{T_0} = RT_0. \qquad \text{(I, 5—3)}$$

Din raportul ultimelor două expresii, se obţine:

$$\frac{V}{V_0} = \frac{\frac{1}{2}(m\bar{c}^2)_T}{\frac{1}{2}(m\bar{c}^2)_{T_0}} = \frac{T}{T_0} = \frac{273{,}15 + t}{273{,}15} = 1 + \frac{t}{273{,}15} = 1 + \alpha t$$

sau

$$V = V_0(1 + \alpha t), \qquad \text{(I, 5—4)}$$

α fiind coeficientul de dilatare a gazelor egal cu $\frac{1}{273{,}15}$.

Se regăsește în acest mod legea lui Gay-Lussac.

— *Legea lui Dalton.* Să considerăm un amestec de gaze format din N_1 molecule din gazul 1 de masă m_1 cu media pătratelor vitezelor $\overline{c_1^2}$

N_2 molecule din gazul 2 de masă m_2 cu media pătratelor vitezelor $\overline{c_2^2}$

. . . . . .

N_i molecule din gazul i de masă m_i cu media pătratelor vitezelor $\overline{c_i^2}$

. . . . . .

Fie V, volumul ocupat de acest amestec. Aplicînd formula fundamentală (I, 4—5), se obține pentru presiunea P a amestecului expresia:

$$P = \frac{2}{3V} N_1 \frac{m_1 \overline{c_1^2}}{2} + \frac{2}{3V} N_2 \frac{m_2 \overline{c_2^2}}{2} + \ldots + \frac{2}{3V} N_i \frac{m_i \overline{c_i^2}}{2} + \ldots \quad (\text{I}, 5—5)$$

Termenii sumei nu reprezintă altceva decît presiunile gazelor individuale dacă acestea ar ocupa fiecare volumul V, adică tocmai presiunile parțiale $P_1, P_2, \ldots, P_i, \ldots$ ale gazelor din amestec. Prin urmare:

$$P = P_1 + P_2 + \ldots P_i + \ldots \quad (\text{I}, 5—6)$$

S-a regăsit deci și legea lui Dalton.

— *Legea lui Avogadro.* Fie două gaze avînd masele moleculelor m_1, respectiv m_2, și mediile pătratelor vitezelor $\overline{c_1^2}$ și $\overline{c_2^2}$. Să considerăm două volume egale din aceste gaze la aceeași presiune. În asemenea condiții, formula fundamentală (I, 4—5) conduce la expresiile:

$$PV = \frac{2}{3} N_1 \frac{m_1 \overline{c_1^2}}{2}; \quad PV = \frac{2}{3} N_2 \frac{m_2 \overline{c_2^2}}{2},$$

N_1 și N_2 fiind numerele de molecule din cele două gaze conținute în același volum. Rezultă nemijlocit:

$$N_1 \frac{m_1 \overline{c_1^2}}{2} = N_2 \frac{m_1 \overline{c_1^2}}{2}.$$

Dacă gazele se găsesc și la aceeași temperatură, energiile cinetice medii ale moleculelor sînt egale între ele, astfel încît, din relația precedentă rezultă:

$$N_1 = N_2.$$

În volume egale de gaze, la aceeași temperatură și presiune, se găsesc numere egale de molecule. Utilizarea formulei fundamentale (I, 4—5) a permis deci regăsirea legii lui Avogadro.

BCU IAȘI / CENTRUL UNIVERSITAR LIBRARY

6. REPARTIȚIA VITEZELOR ÎNTRE MOLECULELE UNUI GAZ

6.1. LEGEA LUI MAXWELL

Să considerăm din nou o moleculă-gram de gaz, formată dintr-un număr de molecule egal cu numărul lui Avogadro. Să presupunem că din cele N molecule, dN_c molecule au viteze cuprinse între c și $c+dc$. Ne propunem să evaluăm acest număr. Probabilitatea $\frac{dN_c}{N}$ ca o moleculă să aibă viteza cuprinsă între c și $c+dc$ este evident proporțională cu intervalul de viteză dc. Factorul de proporționalitate trebuie să fie o funcție de viteză pe care o vom nota cu $f(c)$. Prin urmare:

$$\frac{dN_c}{N} = f(c)dc, \qquad \text{(I, 6—1)}$$

Funcția $f(c)$ astfel introdusă poartă numele de *funcție de repartiție* sau *de distribuție a vitezelor*. Cunoașterea formei acestei funcții ne dă posibilitatea evaluării numărului dN_c de molecule cu viteze cuprinse între c și $c + dc$. Problema distribuției vitezelor se reduce deci la determinarea acestei funcții. Pentru o stare de echilibru a gazului (presiune și temperatură constantă în toată masa acestuia), problema a fost rezolvată pentru prima oară de Maxwell în anul 1859, aplicînd o metodă simplă pe care o vom schița în cele ce urmează. În acest scop, să descompunem viteza c după trei axe rectangulare OX, OY, OZ. Fie u, v, w proiecțiile vitezei c pe cele trei axe. În asemenea condiții, putem scrie relația evidentă:

$$c^2 = u^2 + v^2 + w^2. \qquad \text{(I, 6—2)}$$

Să considerăm acum probabilitatea $\frac{dN_u}{N}$ ca o moleculă să aibă componenta vitezei după axa OX cuprinsă între u și $u+du$. Maxwell admite că această probabilitate depinde numai de valoarea u a componentei vitezei după axa OX și nu depinde de valorile v și w ale celorlalte componente, adică:

$$\frac{dN_u}{N} = f(u)\,du. \qquad \text{(I, 6—3)}$$

Această simplificare nu poate fi demonstrată în mod riguros; introdusă pe baza premisei dezordinii elementare, ea a dat naștere la numeroase discuții. Este meritul lui Boltzmann de a fi arătat, printr-o fundamentare riguroasă, că rezultatul obținut de Maxwell este corect.

În același fel, se obțin relațiile

$$\frac{dN_v}{N} = f(v)\ dv; \qquad \frac{dN_w}{N} = f(w)\ dw.$$

Să considerăm acum un grup de molecule cu viteză determinată la care variază numai componentele u, v, și w. Probabilitatea W ca o moleculă să aibă concomitent componentele vitezei după cele trei axe cuprinse între u și $u+du$, v și $v+dv$, $w+dw$, se află considerînd cele trei evenimente complet independente. Atunci, conform teoremei produsului probabilităților evenimentelor simultane, se poate scrie:

$$W = \frac{dN_{u,v,w}}{N} = f(u)\,f(v)\,f(w)\,du\,dv\,dw. \qquad \text{(I, 6—4)}$$

Viteza c fiind constantă, diferențiind relația (I, 6—2), se obține:

$$udu + vdv + wdw = 0. \qquad \text{(I, 6—5)}$$

De asemenea, unei viteze determinate c îi corespunde o valoare constantă pentru probabilitatea W. Prin urmare:

$$dW = 0. \qquad \text{(I, 6—6)}$$

Ținînd seama de această condiție și de definiția probabilității W, dată de relația (I, 6—4), se obține:

$$f'(u)f(v)f(w)du + f(u)f'(v)f(w)dv + f(u)f(v)f'(w)dw = 0,$$

deoarece produsul cantităților diferențiale $du\,dv\,dw$ reprezintă o mărime constantă a cărei diferențială este nulă.

În continuare, prin împărțirea ultimei ecuații cu $f(u)f(v)f(w)$, se obține:

$$\frac{f'(u)}{f(u)}du + \frac{f'(v)}{f(v)}dv + \frac{f'(w)}{f(w)}dw = 0. \qquad \text{(I, 6—7)}$$

Pentru găsirea formei explicite a funcțiilor $f(u)$, $f(v)$, $f(w)$ astfel introduse, se înmulțește ecuația (I, 6—5) cu un multiplicator λ (metoda lui Lagrange) și se adună cu ecuația (I, 6—7). Se obține astfel:

$$\left(\frac{f'(u)}{f(u)} + \lambda u\right)du + \left(\frac{f'(v)}{f(v)} + \lambda v\right)dv + \left(\frac{f'(w)}{f(w)} + \lambda w\right)dw = 0.$$

Cum du, dv, dw sînt cantități elementare dar diferite de zero, urmează ca parantezele din ecuația precedentă să fie egale cu zero, adică:

$$\frac{f'(u)}{f(u)} + \lambda u = 0; \quad \frac{f'(v)}{f(v)} + \lambda v = 0; \quad \frac{f'(w)}{f(w)} + \lambda w = 0$$

sau

$$\frac{f'(u)}{f(u)} = -\lambda u; \quad \frac{f'(v)}{f(v)} = -\lambda v; \quad \frac{f'(w)}{f(w)} = -\lambda w. \qquad \text{(I, 6—8)}$$

BCU IAȘI / CURA UNIVERSITY LIBRARY

Prin înmulțirea ecuațiilor (I, 6—8) cu du, dv și dw respectiv, și prin integrare, rezultă:

$$\ln f(u) = -\frac{\lambda}{2}u^2 + \ln A\,; \quad \ln f(v) = -\frac{\lambda}{2}v^2 + \ln A\,;$$

$$\ln f(w) = -\frac{\lambda}{2}w^2 + \ln A$$

sau:

$$f(u) = Ae^{-\frac{\lambda}{2}u^2}\,; \quad f(v) = Ae^{-\frac{\lambda}{2}v^2}\,; \quad f(w) = Ae^{-\frac{\lambda}{2}w^2}. \qquad \text{(I, 6—9)}$$

Din punct de vedere dimensional, mărimea $\frac{\lambda}{2}$ trebuie să reprezinte inversul pătratului unei viteze. Să notăm cu α această viteză. Formulele (I, 6—9) devin corespunzător:

$$f(u) = Ae^{-\frac{u^2}{\alpha^2}}\,; \quad f(v) = Ae^{-\frac{v^2}{\alpha^2}}\,; \quad f(w) = Ae^{-\frac{w^2}{\alpha^2}}. \qquad \text{(I, 6—10)}$$

Constanta A poate fi ușor determinată ținînd seama că integrala funcției $\frac{dN_u}{N}$ pentru u variind între $-\infty$ și $+\infty$ este egală cu unitatea, aceasta reprezentînd probabilitatea ca o moleculă să aibă componenta vitezei după axa OX cuprinsă între $-\infty$ și $+\infty$, adică o certitudine. Prin urmare:

$$A\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{u^2}{\alpha^2}}du = 1.$$

Operînd schimbarea de variabilă $\frac{u}{\alpha} = x$, condiția precedentă devine:

$$A\,\alpha\int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2}dx = 1.$$

Integrala $\int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2}dx$ este cunoscută sub numele de integrala lui Poisson și are valoarea $\sqrt{\pi}$ (Apendice I). Înlocuind această valoare în relația precedentă, se obține:

$$A = \frac{1}{\alpha\sqrt{\pi}}. \qquad \text{(I, 6—11)}$$

Ținînd seama de aceste rezultate, probabilitatea W ia forma:

$$\frac{dN_{u,v,w}}{N} = \frac{1}{\pi^{3/2}\alpha^3}e^{-\frac{u^2+v^2+w^2}{2}}du\,dv\,dw. \qquad \text{(I, 6—12)}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Pentru determinarea funcției $f(c)$ este avantajos să trecem la coordonate sferice, în care elementul de volum $du\,dv\,dw$ devine :

$$du\,dv\,dw = c^2 \sin\vartheta\, dc\, d\vartheta\, d\varphi,$$

ϑ fiind unghiul pe care vectorul viteză c îl formează cu axa OZ iar φ, unghiul pe care proiecția vectorului c pe planul XOY o formează cu axa OX. În coordonate sferice, ecuația (I, 6—12) ia deci forma :

$$\frac{dN_{c,\vartheta,\varphi}}{N} = \frac{1}{\pi^{3/2}\alpha^3} c^2 e^{-\frac{c^2}{\alpha^2}} \sin\vartheta\, dc\, d\vartheta\, d\varphi. \qquad (I, 6—13)$$

Probabilitatea $\frac{dN_c}{N}$ se obține acum integrînd această expresie în raport cu ϑ și φ în domeniile $0 — \pi$ și $0 — 2\pi$, respectiv. Se obține în acest fel expresia legii repartiției sau distribuției vitezelor după Maxwell :

$$\frac{dN_c}{N} = \frac{4}{\alpha^3\sqrt{\pi}} c^2 e^{-\frac{c^2}{\alpha^2}} dc \qquad (I, 6—14)$$

sau

$$dN_c = \frac{4N}{\alpha^3\sqrt{\pi}} c^2 e^{-\frac{c^2}{\alpha^2}} dc. \qquad (I, 6—15)$$

Ultima relație ne dă numărul moleculelor de gaz cu viteze cuprinse între c și $c + dc$.

Să examinăm mai îndeaproape proprietățile legii distribuției vitezelor moleculare. În acest scop, să detașăm funcția :

$$y = \frac{c^2}{\alpha^2} e^{-\frac{c^2}{\alpha^2}},$$

cu care este proporțională probabilitatea $\frac{dN_c}{N}$. Operînd schimbarea de variabilă $\frac{c}{\alpha} = x$, funcția y devine :

$$y = x^2 e^{-x^2}.$$

Argumentul x fiind proporțional cu viteza c, urmează că domeniul său de variație este cuprins între 0 și $+\infty$. În tabloul următor se prezintă variația corespunzătoare a funcției y.

x	0	1/2	1	3/2	2	$+\infty$
y	0 ↗	$\frac{1}{4}e^{-\frac{1}{4}}$ ↗	e^{-1} ↘	$\frac{9}{4}e^{-\frac{9}{4}}$ ↘	$4e^{-4}$ ↘	0

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Reprezentarea grafică a funcției $\frac{1}{\mathrm{d}x}\frac{\mathrm{d}N_c}{N}$ pentru diferitele valori ale argumentului x, are forma din figura I—5. Funcția începe din originea axelor, trece printr-un maxim și se anulează la infinit. Valoarea raportului x corespunzător maximului se găsește anulînd prima derivată a funcției y.

$$y' = 2x\,\mathrm{e}^{-x^2} - 2x^3\,\mathrm{e}^{-x^2} = 2x\mathrm{e}^{-x^2}(1-x^2).$$

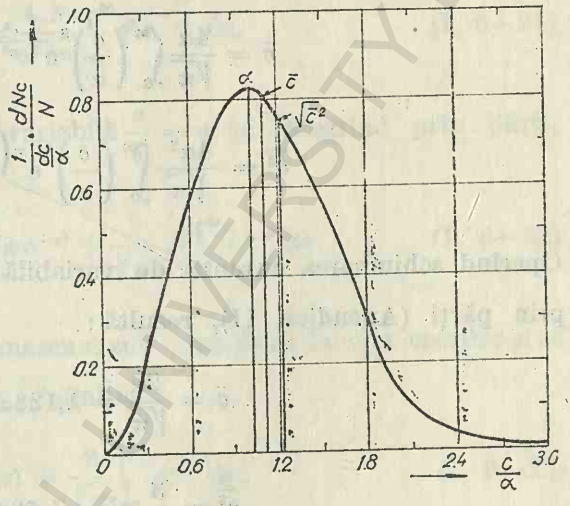


Fig. I—5. — Reprezentarea grafică a legii de distribuție a vitezelor (I, 6—14)

Valoarea variabilei x care anulează derivata este $x = 1$ (valoarea $x = -1$ nu este cazul să fie considerată, x putînd lua numai valori pozitive). Cum pentru $x = 1$, $c = \alpha$, urmează că în jurul vitezei α se grupează valorile vitezelor celor mai multe molecule. De aceea, viteza α poartă numele de *viteza de probabilitate maximă*, sau viteza cea mai probabilă. Curba reprezentativă a valorilor $\frac{4}{\sqrt{\pi}}x^2\,\mathrm{e}^{-x^2}$ în funcție de argumentul x (fig. I—5) constituie așa-numita curbă a erorilor a lui Gauss. Forma curbei arată că există relativ puține molecule cu viteze foarte mari sau foarte mici, majoritatea moleculelor avînd viteze cu valori apropiate de cea corespunzătoare vitezei de probabilitate maximă.

6.2. VALORI MEDII ALE VITEZELOR. LEGĂTURA DINTRE ACESTEA ȘI VITEZA DE PROBABILITATE MAXIMĂ

Cu ajutorul formulelor (I, 6—14) și (I, 6—15), se poate calcula viteza medie și se poate stabili legătura dintre aceasta, media pătratelor vitezelor și viteza de probabilitate maximă.

Întrucît, potrivit formulei (I, 6—15), numărul de molecule avînd o anumită viteză este dat sub formă diferențială, urmează că la calculul vitezei medii și mediei pătratelor vitezelor, în locul unor însumări de canti-

tăți discrete, să se efectueze integrale pentru c variind de la zero la infinit. Rezultă astfel:

$$\bar{c} = \frac{\int c\,dN_c}{N}; \quad \overline{c^2} = \frac{\int c^2\,dN_c}{N}.$$

Ținînd seama de relația (I, 6—15), expresiile precedente devin:

$$\bar{c} = \frac{4\alpha}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \left(\frac{c}{\alpha}\right)^3 e^{-\frac{c^2}{\alpha^2}} d\left(\frac{c}{\alpha}\right), \qquad (I, 6—16)$$

$$\overline{c^2} = \frac{4\alpha^2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \left(\frac{c}{\alpha}\right)^4 e^{-\left(\frac{c}{\alpha}\right)^2} d\left(\frac{c}{\alpha}\right). \qquad (I, 6—17)$$

Operînd schimbarea curentă de variabilă $\frac{c}{\alpha} = x$ și integrînd succesiv prin părți (Apendice II), rezultă:

$$\bar{c} = \frac{2\alpha}{\sqrt{\pi}} = 1{,}128\alpha, \qquad (I, 6—18)$$

$$\overline{c^2} = \frac{3}{2}\alpha^2 = 1{,}500\alpha^2,$$

$$(\overline{c})^{1/2} = \sqrt{\frac{3}{2}}\,\alpha = 1{,}225\,\alpha. \qquad (I, 6—19)$$

Formulele (I,6—18) și (I, 6—19) exprimă legătura căutată. Din examinarea lor, rezultă că atît viteza medie, cît și rădăcina pătrată a mediei pătratelor vitezelor, au valori apropiate de viteza de probabilitate maximă.

Ținînd seama de aceste rezultate și de formula (I, 4—12), putem grupa acum expresiile celor trei viteze în ordinea descrescătoare a valorilor lor, după cum urmează:

$$(\overline{c^2})^{1/2} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}},$$

$$\bar{c} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}, \qquad (I, 6—20)$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{2RT}{M}} = \sqrt{\frac{2kT}{m}}.$$

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

6.3. NUMĂRUL DE MOLECULE CU VITEZE SUPERIOARE UNEI VITEZE DATE

Evaluarea numărului de molecule N_c cu viteze superioare unei limite date c, reprezintă de asemenea o problemă importantă din teoria cinetică a gazelor, de care ne vom ocupa în cele ce urmează. Soluţia acesteia se obţine uşor, prin integrarea relaţiei (I, 6—15) între limitele c şi ∞.

$$N_c = \frac{4N}{\alpha^3\sqrt{\pi}} \int_c^\infty c^2 e^{-\frac{c^2}{\alpha^2}} \, dc. \qquad \text{(I, 6—21)}$$

Operînd schimbarea de variabilă $\frac{c}{\alpha} = x$ şi integrînd prin părţi, rezultă:

$$N_c = \frac{2}{\sqrt{\pi}} N x e^{-x^2} + \frac{2}{\sqrt{\pi}} N \int_x^\infty e^{-x^2} \, dx. \qquad \text{(I, 6—22)}$$

Funcţia $\frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_x^\infty e^{-x^2} \, dx$ este cunoscută sub numele de funcţia erorilor şi se notează cu $\text{erf}(x)$. Deci, prin definiţie,

$$\text{erf}\,(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_x^\infty e^{-x^2} \, dx. \qquad \text{(I, 6—23)}$$

Valorile funcţiei $\text{erf}(x)$ au fost tabelate[1] pentru diferite valori ale argumentului x. În tabloul I—2 se dau valorile funcţiei $\text{erf}(x)$ pentru diferite valori ale lui x cuprinse între 0 şi 3.

TABLOUL I—2

Valorile funcţiei erf(x) corespunzătoare cîtorva valori ale argumentului x

x	0	0,1	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	2,0	3,0
$\text{erf}(x)$	1	0,89	0,78	0,57	0,40	0,26	0,16	$4{,}7 \cdot 10^{-2}$	$2{,}2 \cdot 10^{-4}$

Adeseori, în tabele se găseşte funcţia $\frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-x^2} \, dx$ care se află într-o strînsă legătură cu funcţia $\text{erf}(x)$. Într-adevăr,

$$\frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_x^\infty e^{-x^2} \, dx = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty e^{-x^2} \, dx - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-x^2} \, dx.$$

[1] J. JEANS, „Kinetic Theory of Gases", Cambridge, 1940, p. 305.

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Prima integrală din membrul al doilea fiind egală cu jumătate din integrala lui Poisson, are valoarea $\frac{\sqrt{\pi}}{2}$ și, în consecință:

$$\operatorname{erf}(x) = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-x^2} dx. \qquad (I, 6-24)$$

În figura I—6 s-a reprezentat variația funcției $1-\operatorname{erf}(x)$ cu argumentul x. Curba reprezentativă tinde asimptotic spre o valoare egală cu unitatea.

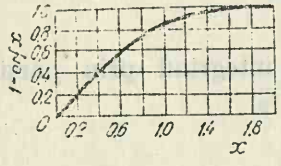


Fig.I—6.— Dependența valorilor funcției $1 - \operatorname{erf}(x)$ de valorile argumentului x

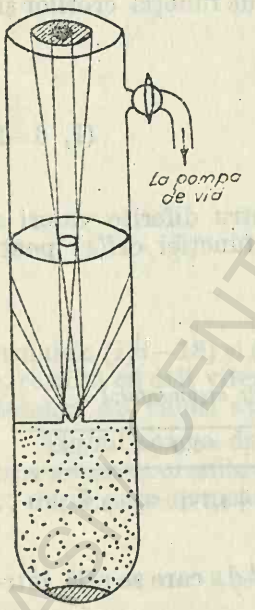


Fig. I—7. — Schema dispozitivului experimental al lui Dunoyer.

7. VERIFICĂRI EXPERIMENTALE ALE TEORIEI CINETICE A GAZELOR

Cu peste șaizeci și cinci de ani în urmă, teoria cinetică a gazelor în forma elaborată de Clausius, Maxwell și Boltzmann, se verifica indirect numai prin justețea consecințelor la care aceasta a condus. O primă verificare directă calitativă a fost făcută de către Dunoyer[1]. Dispozitivul experimental constă dintr-un tub de sticlă împărțit în trei compartimente prin doi pereți perpendiculari pe axa tubului, prevăzuți cu cîte un orificiu în centru (fig. I—7). În fundul compartimentului inferior se introduce o bucată de sodiu metalic. Se evacuează vasul și apoi se vaporizează sodiul prin încălzire. După un oarecare timp, se observă depozitele de sodiu din compartimentele median și superior care au aspectul arătat în figură. În compartimentul median, depunerea acoperă peretele tubului ca și peretele despărțitor, dar în compartimentul superior depunerea are caracterul unei pete cu centrul în prelungirea dreptei care unește centrele celor două orificii. Fenomenul poate fi cu ușurință înțeles dacă se ține seama că, datorită haosului molecular, atomii de sodiu au toate direcțiile în compartimentul inferior și păstrează aceste direcții în compartimentul median întrucît, din cauza presiunii mici, acestea nu suferă practic ciocniri. În compartimentul superior pătrund însă numai moleculele ai căror vectori viteză sînt îndreptați după direcțiile dreptelor ce unesc cele două orificii. Pe peretele superior, depozitul metalic format permite chiar punerea în evidență a fenomenelor de „umbră" și „penumbră". Experiența poate fi condusă în diferite variante. Astfel, dacă în drumul fasciculului se pune un mic obiect, se poate obține pe peretele superior umbra acestuia. Dacă se mărește pre-

[1] L. Dunoyer, *Compt. rend.*, 152, 592 (1911).

siunea, depunerea de pe peretele superior devine mai difuză, întrucît o parte a atomilor de sodiu suferă ciocniri și sînt împrăștiați. Experiența lui Dunoyer a permis deci demonstrarea pe cale experimentală a existenței haosului molecular și a caracterului rectiliniu al mișcării moleculelor.

În 1920, Stern imaginează o experiență pentru determinarea vitezei moleculelor[1]. Aparatul utilizat de Stern (fig. I—8) se compune dintr-o cutie metalică de formă cilindrică în axa căreia se află un filament de platină argintată care poate fi încălzit electric. Cutia se poate roti în jurul axei sale, solidar cu unul din cei doi cilindri coaxiali interiori, avînd practicate pe suprafața laterală deschideri înguste ce servesc drept fante. În partea superioară a figurii I—8 este redată o secțiune longitudinală a dispozitivului lui Stern, iar în partea inferioară este schițată o secțiune transversală a aceluiași dispozitiv. Se evacuează aparatul și apoi se încălzește filamentul la o anumită temperatură. În jurul acestuia se produc vapori formați de moleculele monoatomice de argint. Majoritatea acestora sînt reținute pe pereții celor doi cilindri interiori. O parte mică însă scapă prin cele două fante, formînd un depozit metalic pe peretele interior al cilindrului exterior. Se lucrează într-o primă etapă cu sistemul în repaus. Se obține în acest fel un prim depozit metalic în punctul P. Apoi se imprimă sistemului o mișcare de rotație în sensul indicat de săgeată, cu o turație determinată. În asemenea condiții, se obține un nou depozit deplasat cu ΔS față de primul. Dacă cilindrii interiori sînt prevăzuți cu cîte două fante situate la 180°, atunci se obțin cîte două depozite decalate cu același unghi. După terminarea experienței, se măsoară distanța ΔS. Aceasta reprezintă avansul cutiei în intervalul de timp necesar ca atomii de argint să ajungă de la filament la peretele interior al acesteia. Fie Δt acest interval, v viteza liniară de deplasare a cutiei, l distanța de la filament la suprafața interioară a acesteia, ν frecvența de rotație a aparatului (turația) și c viteza moleculelor monoatomice de argint. Deplasarea ΔS va fi evident dată de relația :

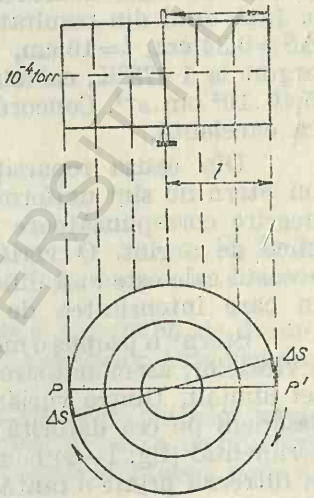


Fig. I—8. — Schema dispozitivului experimental al lui Stern.

$$\Delta S = v\,\Delta t = \omega\,\frac{l^2}{c},$$

ω fiind viteza unghiulară. Întrucît,

$$\omega = 2\pi\nu,$$

deplasarea ΔS devine :

$$\Delta S = \frac{2\pi\nu l^2}{c},$$

[1] O. Stern, *Z. Physik*, 2, 49(1920); 3, 417 (1920).

de unde:

$$c = \frac{2\pi\nu l^2}{\Delta S}.$$

Cum distanța l se cunoaște prin construcția aparatului, turația este imprimată de experimentator și cunoscută, iar deplasarea ΔS se măsoară, dispunem de toate elementele necesare și suficiente pentru evaluarea vitezei c. Iată unul din rezultatele obținute de Stern: $T = 1\,473°K$, $\nu = 30\ s^{-1}$, $\Delta S = 0{,}34$ cm, $l = 10$ cm, $c = 5{,}54 \cdot 10^4 cm \cdot s^{-1}$. Viteza mijlocie a atomilor de argint la 1 473°K, calculată cu ajutorul formulei (I, 6—20), are valoarea $5{,}40 . 10^4\ cm . s^{-1}$. Concordanța dintre teorie și experiment poate fi apreciată ca excelentă.

Din cauza repartiției vitezelor, depozitele obținute în experiența lui Stern nu sînt uniforme, ci prezintă o distribuție a intensităților de înnegrire corespunzătoare distribuției vitezelor între moleculele monoatomice de argint. O verificare cantitativă a distribuției maxwelliene pe această cale este însă dificilă, date fiind valorile foarte mici ale distanțelor în care intensitatea de înnegrire variază.

Stern[1] a propus o metodă pentru verificarea distribuției maxwelliene a vitezelor, asemănătoare cu metoda lui Fizeau pentru determinarea vitezei luminii. Dintre variantele în care aceasta a fost realizată practic[2,3], descriem pe cea datorită lui Costa, Smith și Compton[4]. Dispozitivul experimental (fig. I—9) constă dintr-o sursă de gaz (vapori de mercur) care se filtrează printr-o fantă S și două tăieturi W_1 și W_2, practicate în două discuri coaxiale D_1 și D_2. Tăieturile W_1 și W_2 sînt decalate cu unghiul α.

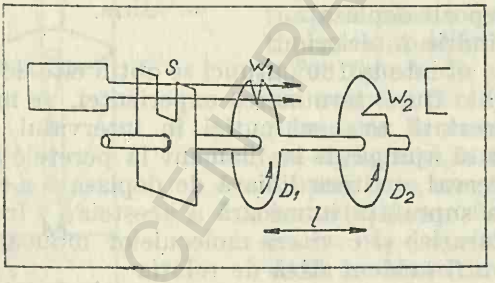


Fig. I—9. — Schema dispozitivului experimental al lui Costa, Smith și Compton.

Moleculele care au trecut de cel de-al doilea disc formează un depozit pe un ecran transparent sau deviază, cu un anumit unghi, o balanță de torsiune.

Dacă se imprimă discurilor o rotație în sensul indicat de săgeată, vor trece prin tăietura practicată în cel de-al doilea disc moleculele pentru care viteza c are o astfel de valoare, încît acestea să poată străbate distanța

[1] O. Stern, *Z. Physik*, 39, 751 (1926).
[2] J. A. Eldridge, *Phys. Rev.*, 30, 931 (1927).
[3] B. Lammert, *Z. Physik*, 56, 244 (1927).
[4] J. L. Costa, H. D. Smith, K. T. Compton, *Phys. Rev.*, 30, 349 (1927).

l dintre discuri în timpul cît sistemul se roteşte cu unghiul α. Numărul acestora este dat fie prin intensitatea de înnegrire a ecranului, fie prin unghiul de torsiune a balanţei utilizate. Dacă Δt este intervalul de timp în care o moleculă cu viteza c parcurge distanţa l, atunci:

$$\alpha = \omega \Delta t = \omega \frac{l}{c}$$

sau, ţinînd seama că:

$$\omega = 2\pi\nu,$$

rezultă:

$$\alpha = 2\pi\nu \frac{l}{c}$$

şi deci,

$$c = 2\pi\nu \frac{l}{\alpha}. \qquad \text{(I, 7—1)}$$

Formula (I,7—1) ne arată că la o anumită turaţie a sistemului de discuri coaxiale corespunde o anumită viteză de mişcare a moleculelor. Prin urmare, turaţia joacă rolul unui selector de viteză.

Experienţele efectuate după această metodă (trasarea curbelor intensitate de înnegrire sau unghi de torsiune—mărimi proporţionale cu numărul de molecule — în funcţie de turaţie) au confirmat valabilitatea legii de distribuţie a lui Maxwell.

8. REPARTIŢIA ENERGIEI ÎNTRE MOLECULELE UNUI GAZ PERFECT

8.1. ENERGIA MOLECULELOR

Energia unei molecule constă din energia sa de translaţie, de rotaţie, de vibraţie a atomilor săi constituenţi, electronică şi nucleară. Vom considera în cele ce urmează numai primele trei forme de energie care intervin mai frecvent în teoria cinetică a gazelor.

Energia de translaţie, ε_{tr}, a unei molecule de masă m este dată de expresia:

$$\varepsilon_{tr} = \frac{m}{2}(u^2 + v^2 + w^2) = \frac{mc^2}{2}, \qquad \text{(I, 8—1)}$$

în care u, v şi w au semnificaţiile cunoscute. Introducînd componentele p_x, p_y, p_z ale impulsului de translaţie p, expresia precedentă devine:

$$\varepsilon_{tr} = \frac{1}{2m}(p_{x^2} + p_{y^2} + p_{z^2}) = \frac{p^2}{2m}, \qquad \text{(I, 8—2)}$$

Expresiile (I, 8—1) şi (I, 8—2) sînt evident echivalente.

Asimilînd molecula cu un corp rigid ale cărui momente principale de inerție sînt invariabile, energia sa de rotație poate fi scrisă sub forma :

$$\varepsilon_r = \frac{1}{2}(I_x\omega_x^2 + I_y\omega_y^2 + I_z\omega_z^2), \qquad (I,8-3)$$

ω_x, ω_y și ω_z fiind viteze unghiulare în raport cu cele trei axe OX, OY și OZ, iar I_x, I_y și I_z, momentele respective de inerție. Introducînd componentele impulsului unghiular $M = I\omega$, se obține expresia echivalentă :[1]

$$\varepsilon_r = \frac{1}{2}\left(\frac{M_x^2}{I_x} + \frac{M_y^2}{I_y} + \frac{M_z^2}{I_z}\right). \qquad (I,8-4)$$

Energia de vibrație, ε_v, a moleculei biatomice este dată de formula corespunzătoare energiei unui oscilator armonic echivalent,

$$\varepsilon_v = \frac{p^2}{2\mu} + \frac{f}{2}q^2, \qquad (I,8-5)$$

în care μ reprezintă masa redusă a moleculei iar q elongația. Constanta elastică f este legată de frecvența de vibrație a oscilatorului prin relația :

$$\nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{f}{\mu}}. \qquad (I,8-6)$$

Primul termen din membrul al doilea al relației (I, 8—5) reprezintă energia cinetică de vibrație a moleculei iar termenul al doilea energia sa potențială.

Expresia (I, 8—5) poate fi generalizată pentru o moleculă formată din n atomi, după cum urmează :

$$\varepsilon_v = \sum_1^s \frac{p_i^2}{2\mu_i} + \sum_1^s \frac{f_i}{2}q_i^2, \qquad (I,8-7)$$

unde s reprezintă numărul modurilor de vibrație sau al vibrațiilor normale și este egal cu $3n-6$ (n fiind numărul atomilor din moleculă) pentru moleculele neliniare (cum este CH_4) și cu $3n-5$ pentru moleculele liniare (cum este CO_2). Suma care conține impulsurile p_i reprezintă energia cinetică; cealaltă sumă, în q_i, reprezintă energia potențială a moleculei.

---

[1] O altă expresie echivalentă a energiei de rotație, dar mai complicată, se obține cu ajutorul unghiurilor lui Euler. Vezi, spre exemplu, lucrarea lui M. Drăgan, „Introducere matematică în fizica teoretică modernă", vol. 1, București, 1957, p. 87 și 243.

8.2. REPARTIȚIA ENERGIEI ÎNTRE MOLECULELE GAZULUI PERFECT [1]

Relațiile (I, 8—1) și (I, 8—2) arată că repartiția energiei de translație ε_{tr} între molecule se poate deduce plecînd de la legea repartiției vitezelor sau a impulsurilor, printr-o simplă schimbare de variabilă, ceea ce vom arăta în cele ce urmează.

a. *Energia moleculară depinde de doi termeni pătratici.* Vom începe cu repartiția energiei de translație între moleculele unui gaz care dispun numai de două direcții libere de mișcare — de două grade de libertate. Este cazul moleculelor dintr-un gaz închis într-un recipient, avînd una din dimensiuni neglijabilă, astfel încît practic, acestea se deplasează într-un plan. Legea repartiției vitezelor ia în acest caz forma:

$$\frac{dN_{u,v}}{N} = \frac{1}{\pi\alpha^2} e^{-\frac{u^2+v^2}{\alpha^2}} du\, dv,$$

în care $dN_{u,v}$ reprezintă numărul moleculelor a căror viteză are, după două axe rectangulare, componente cuprinse între u și $u+du$, v și $v+dv$. Trecînd la coordonate polare în plan se obține:

$$\frac{dN_{c,\vartheta}}{N} = \frac{1}{\pi\alpha^2} e^{-\frac{c^2}{\alpha^2}} c\, dc\, d\vartheta.$$

Înlocuind viteza de probabilitate maximă din relația (I, 6—20) și integrînd în raport cu ϑ (de la 0 la 2π), obținem:

$$\frac{dN_c}{N} = \frac{m}{kT} c\, e^{-\frac{mc^2}{2kT}} dc. \qquad \text{(I, 8—8)}$$

Trecerea de la variabila c la variabila ε (energia moleculară), care rezolvă problema pusă, este mijlocită de relația:

$$\varepsilon = \frac{mc^2}{2}.$$

De aici prin diferențiere se găsește:

$$c\, dc = \frac{d\varepsilon}{m}.$$

Introducînd acest rezultat în (I, 8—8), se obține:

$$dN_\varepsilon = \frac{N}{kT} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} d\varepsilon. \qquad \text{(I, 8—9)}$$

---

[1] E. A. Moelwyn-Hughes, "Physical Chemistry", London, New York, Paris, 1961, cap. II.

BCU IAȘI / CENTRALA UNIVERSITARĂ

Această relaţie ne dă numărul dN_ε de molecule care au energia cuprinsă între ε şi $\varepsilon + d\varepsilon$, şi reprezintă legea de repartiţie a energiei în cazul considerat.

De la acest rezultat se poate trece la evaluarea numărului de molecule dN_E a căror energie molară este cuprinsă între E şi $E + dE$. Din (I, 8—9), se deduce cu uşurinţă că:

$$dN_E = \frac{N}{RT} e^{-\frac{E}{RT}} dE. \qquad \text{(I, 8—10)}$$

S-a obţinut în acest mod o altă expresie a distribuţiei energiei între moleculele unui gaz perfect care au două grade de libertate.

De o frecventă utilitate este relaţia care ne dă numărul N_E de molecule, cu o energie molară superioară unei valori date E. Acest număr se obţine integrînd relaţia (I, 8—10) între E şi ∞, cînd rezultă:

$$N_E = \frac{N}{RT} \int_E^\infty e^{-\frac{E}{RT}} dE = N e^{-\frac{E}{RT}}. \qquad \text{(I, 8—11)}$$

b. *Energia moleculei depinde de trei termeni pătratici.* Urmînd acelaşi procedeu, se poate deduce repartiţia energiei de translaţie între moleculele unui gaz perfect ce dispune de trei grade de libertate, pornind de la relaţiile (I, 6—15) şi (I, 8—1).

$$\left.\begin{aligned} dN_\varepsilon &= \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{N}{(kT)^{3/2}} \varepsilon^{1/2} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} d\varepsilon \\ dN_E &= \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{N}{(RT)^{3/2}} E^{1/2} e^{-\frac{E}{RT}} dE \end{aligned}\right\}. \qquad \text{(I, 8—12)}$$

Numărul moleculelor care au energia molară superioară unei valori date E, este dat de expresia:

$$N_E = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{N}{(RT)^{3/2}} \int_E^\infty E^{1/2} e^{-\frac{E}{RT}} dE. \qquad \text{(I, 8—13)}$$

Pentru a facilita tratarea cazului general, cînd energia moleculară depinde de mai mulţi termeni pătratici, să procedăm la demonstrarea relaţiilor (I, 8—12), pornind de la expresia probabilităţii $\frac{dN_{u,v,w}}{N}$ ca o moleculă să aibă componentele vitezei după cele trei axe rectangulare cuprinse, respectiv, între u şi $u + du$, v şi $v + dv$, w şi $w + dw$;

$$\frac{dN_{u,v,w}}{N} = A^3 e^{-\frac{m(u^2+v^2+w^2)}{2kT}} du\, dv\, dw.$$

Constanta A^3 se determină prin integrarea acestei expresii între $-\infty$ şi $+\infty$, cînd probabilitatea $\frac{dN_{u;v,w}}{N}$ devine certitudine şi, ca atare, ia o valoare egală cu unitatea

$$A^3 \iiint_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{m(u^2+v^2+w^2)}{2kT}} du\, dv\, dw = 1$$

astfel încît

$$A^3 = \frac{1}{\iiint_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{m(u^2+v^2+w^2)}{2kT}} du\, dv\, dw}.$$

În consecinţă:

$$\frac{dN_{u;v;w}}{N} = \frac{e^{-\frac{m(u^2+v^2+w^2)}{2kT}} du\, dv\, dw}{\iiint_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{m(u^2+v^2+w^2)}{2kT}} du\, dv\, dw}.$$

Înlocuind în această expresie proiecţiile vitezei u, v, w prin proiecţiile impulsului p_x, p_y, p_z, date de cunoscutele relaţii:

$$p_x = mu;\ p_y = mv;\ p_z = mw,$$

se obţine probabilitatea ca o moleculă să aibă proiecţiile impulsului cuprinse între p_x şi $p_x + dp_x$, p_y şi $p_y + dp_y$, p_z şi $p_z + dp_z$.

$$\frac{dN_{p_x,p_y,p_z}}{N} = \frac{e^{-\frac{p_x^2+p_y^2+p_z^2}{2mkT}} dp_x\, dp_y\, dp_z}{\iiint_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{p_x^2+p_y^2+p_z^2}{2mkT}} dp_x\, dp_y\, dp_z}. \qquad \text{(I, 8—14)}$$

Pentru a trece la expresia repartiţiei energiei, se operează următoarele schimbări de variabilă:

$$\varepsilon = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2);\quad \frac{p_x^2}{2m} = r_x^2,\quad \frac{p_y^2}{2m} = r_y^2,\quad \frac{p_z^2}{2m} = r_z^2;$$

$$dp_x\, dp_y\, dp_z = (2m)^{3/2}\, dr_x\, dr_y\, dr_z,$$

$$\varepsilon = r_x^2 + r_y^2 + r_z^2 = R^2.$$

BCU IAŞI / CENTRALA UNIVERSITY LIBRARY

Ultima expresie este ecuația unei sfere al cărei volum V est dat de cunoscuta relație :

$$V = \frac{4}{3}\,\pi R^3.$$

Corespunzător,

$$\mathrm{d}V = 4\pi R^2 \mathrm{d}R = \mathrm{d}r_x \mathrm{d}r_y \mathrm{d}r_z$$

și

$$V = \frac{4}{3}\,\pi\varepsilon^{3/2}; \quad \mathrm{d}V = 2\pi\varepsilon^{1/2}\mathrm{d}\varepsilon; \quad \mathrm{d}p_x \mathrm{d}p_y \mathrm{d}p_z = 2\pi(2m)^{3/2}\varepsilon^{1/2}\mathrm{d}\varepsilon.$$

Ținînd seama de aceste rezultate, relația (I, 8—14) devine :

$$\frac{\mathrm{d}N_\varepsilon}{N} = \frac{2\pi(2m)^{3/2}\varepsilon^{1/2}\mathrm{e}^{-\frac{\varepsilon}{kT}}\mathrm{d}\varepsilon}{\iiint_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{e}^{-\frac{p_x^2+p_y^2+p_z^2}{2mkT}} \mathrm{d}p_x\,\mathrm{d}p_y\,\mathrm{d}p_z}.$$

Deoarece integralele exponențialelor de la numitor sînt egale între ele, rezultă :

$$\iiint_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{e}^{-\frac{p_x^2+p_y^2+p_z^2}{2mkT}} \mathrm{d}p_x \mathrm{d}p_y \mathrm{d}p_z = \left[\int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{e}^{-\frac{p^2}{2mkT}} \mathrm{d}p\right]^3 = (2\pi mkT)^{3/2}.$$

Introducînd acest rezultat în expresia precedentă, se obține :

$$\mathrm{d}N_\varepsilon = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{N}{(kT)^{3/2}}\, \varepsilon^{1/2}\, \mathrm{e}^{-\frac{\varepsilon}{kT}}\, \mathrm{d}\varepsilon,$$

rezultat identic cu (I, 8—12). La același rezultat se poate ajunge pornind de la formula (I, 8—4) a energiei de rotație, întrucît și această energie depinde de trei termeni pătratici.

c. *Repartiția energiei de vibrație între moleculele poliatomice ale unui gaz perfect.* După modelul precedent, vom trata repartiția energiei de vibrație între moleculele poliatomice ale unui gaz perfect. Energia unei molecule depinzînd acum de $2s$ termeni pătratici, este dată de expresia (I, 8—7). Aplicarea relației (I, 8—14) conduce la expresia :

$$\frac{\mathrm{d}N_{p_i,q_i}}{N} = \frac{\mathrm{e}^{-\frac{\sum_1^s \frac{p_i^2}{2\mu_i} + \sum_1^s \frac{f_i}{2} q_i^2}{kT}} \mathrm{d}p_1 \ldots \mathrm{d}p_s \mathrm{d}q_1 \ldots \mathrm{d}q_s}{\iiint_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{e}^{-\frac{\sum_1^s \frac{p_i^2}{2\mu_i} + \sum_1^s \frac{f_i}{2} q_i^2}{kT}} \mathrm{d}p_1 \ldots \mathrm{d}p_s \mathrm{d}q_1 \ldots \mathrm{d}q_s} \qquad \text{(I, 8—15)}$$

BCU IAȘI · CENTRALA UNIVERSITY LIBRARY

Operînd schimbările de variabilă,

$$\frac{p_i^2}{2\mu_i} = x_i^2; \quad \frac{f_i}{2} q_i^2 = z_i^2,$$

rezultă:

$$dp_i = (2\mu_i)^{1/2} dx_i; \quad dq_i = \left(\frac{2}{f_i}\right)^{1/2} dz_i; \quad dp_i dq_i = 2\left(\frac{\mu_i}{f_i}\right)^{1/2} dx_i dz_i$$

sau, ținînd seama de (I, 8—6),

$$dp_i dq_i = \frac{1}{\pi \nu_i} dx_i dz_i.$$

În asemenea condiții, expresia energiei (I, 8—7) se poate transcrie în forma:

$$\varepsilon = \sum_1^s x_i^2 + \sum_1^s z_i^2 = R^2,$$

care este ecuația unei sfere într-un spațiu $2s$ dimensional. Volumul acestei hipersfere este dat de formula (Apendice IV):

$$V = \frac{\pi^s}{s!} R^{2s} = \frac{\pi^s \varepsilon^s}{s!}$$

și, deci,

$$dV = \frac{\pi^s}{(s-1)!} \varepsilon^{s-1} \, d\varepsilon = dx_1 \ldots dx_s dz_1 \ldots dz_s.$$

Ținînd seama de (I, 8—6), rezultă:

$$dp_1 \ldots dp_s dq_1 \ldots dq_s = \frac{\varepsilon^{s-1} \, d\varepsilon}{(s-1)! \; \nu_1 \nu_2 \ldots \nu_s},$$

iar ecuația (I, 8—15) devine:

$$\frac{dN_\varepsilon}{N} = \frac{\varepsilon^{s-1} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} d\varepsilon}{(s-1)! \; \nu_1 \nu_2 \ldots \nu_s \int_{-\infty}^{+\infty} \ldots \int e^{-\frac{\sum_1^s \frac{p_i^2}{2\mu_i} + \sum_1^s \frac{f_i q_i^2}{2}}{kT}} dp_1 \ldots dp_s dq_1 \ldots dq_s}.$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Pentru integrala de la numitor se obţin succesiv :

$$\iiint_{-\infty}^{+\infty} e^{-\sum_1^s \frac{p_i^2}{2\mu_i kT}} dp_1 \dots dp_s = (2\pi kT)^{s/2} \mu_1^{1/2} \mu_2^{1/2} \dots \mu_s^{1/2};$$

$$\iiint_{-\infty}^{+\infty} e^{-\sum_1^s \frac{f_i q_i^2}{2kT}} dq_1 \dots dq_s = (2\pi kT)^{s/2} \left(\frac{1}{f_1}\right)^{1/2} \dots \left(\frac{1}{f_s}\right)^{1/2}.$$

Produsul acestor ultime integrale ia forma :

$$\frac{(kT)^s}{\nu_1 \nu_2 \dots \nu_s}.$$

Introducînd acest rezultat în formula de repartiţie a energiei, rezultă :

$$dN_\varepsilon = \frac{N}{(s-1)!\,(kT)^s} \varepsilon^{s-1} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} d\varepsilon \qquad \text{(I, 8—16)}$$

sau

$$dN_E = \frac{N}{(s-1)!\,(RT)^s} E^{s-1} e^{-\frac{E}{RT}} dE. \qquad \text{(I, 8—16')}$$

Formulele (I, 8—16) şi (I, 8—16') redau repartiţia energiei de vibraţie între moleculele gazului.

Numărul N_ε de molecule cu o energie superioară unei valori date ε se obţine prin integrarea expresiei (I, 8—16) între ε şi ∞.

$$N = \frac{N}{(s-1)!\,(kT)^s} \int_\varepsilon^\infty \varepsilon^{s-1} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} d\varepsilon. \qquad \text{(I, 8—17)}$$

Prin integrarea expresiei (I, 8—16'), se obţine numărul de molecule cu energii molare superioare unui prag E.

$$N_E = \frac{N}{(s-1)!\,(RT)^s} \int_E^\infty E^{s-1} e^{-\frac{E}{RT}} dE. \qquad \text{(I, 8—17')}$$

BCU IASI / CENTRALA UNIVERSITARA LIBRARY

d. Cazul general. Formulele de repartiție obținute depind de forma particulară de energie a moleculei doar prin intermediul numărului gradelor de libertate (termenilor pătratici) pe care aceasta se repartizează. Într-adevăr, pentru $2s$ grade de libertate, s-a obținut formula (I, 8—16), iar pentru trei grade de libertate, formula (I, 8—12). Această din urmă formulă poate fi tratată ca rezultînd din (I, 8—16) prin particularizare pentru $2s = 3$. În scopul stabilirii formulei generale de repartiție este necesară deci cunoașterea numărului total al gradelor de libertate pe care se repartizează energia moleculelor.

Dacă se iau în considerare toate trei formele de energie ale unei molecule poliatomice, energia sa ε rezultă prin însumarea relațiilor (I, 8—2), (I, 8—4) și a unei variante a relației (I, 8—7) cu numărul gradelor de libertate (termenilor pătratici) de vibrație astfel ales, încît numărul total al gradelor de libertate să fie egal cu $2s$.

$$\varepsilon = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + \frac{1}{2}\left(\frac{M_x^2}{I_x} + \frac{M_y^2}{I_y} + \frac{M_z^2}{I_z}\right) + \sum_1^{s-3} \frac{p_i^2}{2\mu_i} + \sum_1^{s-3} \frac{f_i}{2} q_i^2. \qquad \text{(I, 8—18)}$$

Ținînd seama de cele arătate, urmează că repartiția energiei este redată de formula (I, 8—16) în care, de data aceasta, $2s$ reprezintă numărul total de grade de libertate ale moleculei.

Avînd în vedere că :

$$\Gamma(s) = (s-1)\,!,$$

$\Gamma(s)$ fiind funcția lui Euler de speța a 2-a (Apendice III), formula generală de repartiție poate fi pusă sub forma :

$$\mathrm{d}N_\varepsilon = \frac{N}{\Gamma(s)(kT)^s}\,\varepsilon^{s-1}\,\mathrm{e}^{-\frac{\varepsilon}{kT}}\,\mathrm{d}\varepsilon.$$

Corespunzător, numărul de molecule cu energii superioare unui prag ε devine :

$$N = \frac{N}{\Gamma(s)\,(kT)^s}\int_\varepsilon^\infty \varepsilon^{s-1}\,\mathrm{e}^{-\frac{\varepsilon}{kT}}\,\mathrm{d}\varepsilon.$$

Integrînd repetat prin părți, această expresie conduce la formula de lucru :

$$N_\varepsilon = \frac{N\mathrm{e}^{-\frac{\varepsilon}{kT}}}{\Gamma(s)}\left[\left(\frac{\varepsilon}{kT}\right)^{s-1} + (s-1)\left(\frac{\varepsilon}{kT}\right)^{s-2} + (s-1)(s-2)\left(\frac{\varepsilon}{kT}\right)^{s-3} + \right.$$

$$\left. + \ldots + (s-1)\,!\right]. \qquad \text{(I, 8—19)}$$

BCU IAȘI / CENTRUL UNIVERSITAR

Pentru numărul de molecule cu energii molare superioare unui prag E se obține corespunzător,

$$N_E = \frac{N e^{-\frac{E}{RT}}}{\Gamma(s)} \left[\left(\frac{E}{RT} \right)^{s-1} + (s-1) \left(\frac{E}{RT} \right)^{s-2} + \right.$$

$$\left. + (s-1)(s-2) \left(\frac{E}{RT} \right)^{s-3} + \ldots + (s-1)! \right], \quad \text{(I, 8—20)}$$

formulă care, prin particularizare, conduce pentru $2s = 2$ la relația (I, 8—11) deja stabilită pentru acest caz.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Capitolul II

CIOCNIRI INTERMOLECULARE

În cadrul acestui capitol din teoria cinetică a gazelor se vor trata două probleme, și anume :

— mecanica ciocnirilor,

— evaluarea numărului de ciocniri.

Ciocnirile pot fi clasificate după numărul corpusculelor care participă la acest fenomen. Astfel, distingem ciocniri simple (bimoleculare), triple (trimoleculare) și ciocniri multiple. Evident, ciocnirile triple și multiple sînt mai rare, întrucît probabilitățile de realizare a unor astfel de evenimente au valori mici. De asemenea, distingem ciocniri elastice care au loc cu conservarea energiei totale de translație și ciocniri neelastice, în care energia de translație se transformă în alte forme de energie moleculară. În considerațiile noastre asupra ciocnirilor, vom presupune deocamdată că acestea nu sînt însoțite de reacții chimice.

1. MECANICA CIOCNIRILOR

1.1. INVARIANȚI SUMAȚIONALI DE CIOCNIRE [1), 2)]

Condiția de ciocnire a două molecule este ca acestea să aibă dimensiuni finite. Dacă moleculele ar consta din puncte materiale, ciocnirile nu ar fi posibile. Pentru simplificare, vom asimila moleculele cu sfere rigide.

Să considerăm acum o ciocnire simplă între două molecule 1 și 2, de mase m_1 și m_2, avînd diametrele moleculare σ_1 și σ_2 (fig. II—1). Fie $\boldsymbol{v}_1$ și $\boldsymbol{v}_2$[3)] vitezele celor două molecule. Din examinarea figurii II—1, se vede clar că în urma fenomenului de ciocnire, componentele vitezelor normale pe linia care unește centrele de masă ale moleculelor (linia centrelor), se conservă, în timp ce componentele paralele cu linia centrelor își schimbă sensul. Fie m_1' și m_2', masele celor două corpuscule după ciocnire. Pe baza legii conservării masei, este evident că :

$$m_1 = m_1'; \quad m_2 = m_2'$$

și

$$m_1 + m_2 = m_1' + m_2' \qquad \text{(II, 1—1)}$$

---

1) SIDNEY W. BENSON, "The Foundations of Chemical Kinetics", New York, Toronto, London, 1960, p. 149.

2) J. O. HIRSCHFELDER, CH. F. CURTISS, R. B. BIRD, "Molecular Theory of Gases and Liquids", New York, 1954, p. 43.

3) În cele ce urmează, mărimile vectoriale se vor nota cu litere îngroșate.

Relaţia (II, 1—1) ne arată că la ciocnire se conservă şi suma maselor. Masa este deci un invariant sumaţional de ciocnire.

Potrivit celei de-a doua legi a lui Newton, forţa care acţionează asupra unei corpuscule de masă m este dată de relaţia :

$$\boldsymbol{F} = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}(m\boldsymbol{v}). \qquad \text{(II, 1—2)}$$

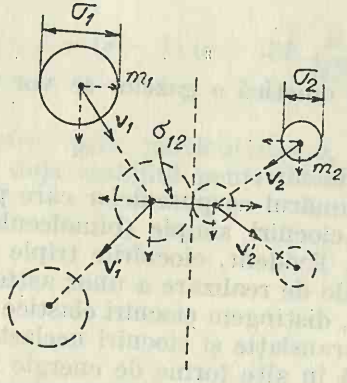


Fig. II—1. — Schema ciocnirii dintre două molecule asimilabile cu sfere rigide.

Cum în procesul de ciocnire nu intervin forţe externe, $\boldsymbol{F}=0$ şi $m\boldsymbol{v}=$const., sau

$$m_1\boldsymbol{v}_1 + m_2\boldsymbol{v}_2 = m_1\boldsymbol{v}_1' + m_2\boldsymbol{v}_2'. \qquad \text{(II, 1—3)}$$

Pe baza formulei (II, 1—3), urmează că impulsul este de asemenea un invariant sumaţional de ciocnire.

Potrivit legii conservării energiei, suma energiilor cinetice ale particulelor 1 şi 2, înainte şi după ciocnire, este constantă. Cît priveşte energia potenţială, aceasta ar urma să fie luată în considerare în cazurile cînd interesează chiar momentul ciocnirii. Potrivit celor afirmate,

$$\frac{1}{2}m_1v_1^2 + \frac{1}{2}m_2v_2^2 = \frac{1}{2}m_1v_1'^2 + \frac{1}{2}m_2v_2'^2. \qquad \text{(II, 1—4)}$$

Urmează deci că energia cinetică este de asemenea un invariant sumaţional de ciocnire.

Cele arătate pot fi generalizate pentru combinaţii liniare ale celor trei invarianţi sumaţionali de ciocnire de forma :

$$am + \boldsymbol{b}\cdot m\boldsymbol{v} + c\frac{1}{2}mv^2\ ^{1)}.$$

care reprezintă de asemenea invarianţi sumaţionali de ciocnire.

---

1) În această expresie, precum şi în cele ce urmează, vom adopta semnul $\boldsymbol{a}\cdot\boldsymbol{b}$ pentru produsul scalar al vectorilor $\boldsymbol{a}$ şi $\boldsymbol{b}$.

1.2. CARACTERUL MIŞCĂRII CORPUSCULELOR CE SE CIOCNESC

Ciocnirile simple se desfăşoară în spaţiul tridimensional. Să analizăm, în cele ce urmează, posibilitatea de a reduce mişcarea corpusculelor ce se ciocnesc, la o mişcare plană.

Legea a 2-a a lui Newton ne conduce la următoarele expresii pentru forţele $\boldsymbol{F}_1$ şi $\boldsymbol{F}_2$ care acţionează asupra celor două particule participante la actul de ciocnire:

$$\boldsymbol{F}_1 = m_1 \frac{\mathrm{d}^2 \boldsymbol{r}_1}{\mathrm{d}t^2} \qquad \text{(II, 1—5)}$$

$$\boldsymbol{F}_2 = m_2 \frac{\mathrm{d}^2 \boldsymbol{r}_2}{\mathrm{d}t^2}, \qquad \text{(II, 1—6)}$$

$\boldsymbol{r}_1$ şi $\boldsymbol{r}_2$ fiind vectorii de poziţie ai celor două corpuscule. Cum asupra celor două corpuscule nu acţionează forţe externe, ci numai forţele de interacţie reciprocă,

$$\boldsymbol{F}_1 = -\boldsymbol{F}_2$$

sau, ţinînd seama de relaţia (II, 1—6),

$$\boldsymbol{F}_1 = -m_2 \frac{\mathrm{d}^2 \boldsymbol{r}_2}{\mathrm{d}t^2}. \qquad \text{(II, 1—7)}$$

Prin multiplicarea relaţiilor (II, 1—5) şi (II, 1—7) cu m_1 şi m_2, respectiv, şi prin adunarea rezultatelor, se obţine:

$$(m_1 + m_2)\boldsymbol{F}_1 = m_1 m_2 \frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}t^2}(\boldsymbol{r}_1 - \boldsymbol{r}_2)$$

sau

$$\boldsymbol{F}_1 = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}t^2}(\boldsymbol{r}_1 - \boldsymbol{r}_2). \qquad \text{(II, 1—8)}$$

Cum, prin definiţie, masa redusă μ a sistemului format din cele două corpuscule ce se ciocnesc este dată de relaţia:

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2},$$

relaţia (II, 1—8) poate fi transcrisă în forma:

$$\boldsymbol{F}_1 = \mu \frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}t^2}(\boldsymbol{r}_1 - \boldsymbol{r}_2). \qquad \text{(II, 1—9)}$$

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Înmulțind vectorial la stînga relația (II, 1—9) cu $r_1 - r_2$ și ținînd seama că vectorul F_1 este coliniar cu vectorul $r_1 - r_2$ (se presupune că forța F_1 acționează de-a lungul liniei centrelor), rezultă :

$$(r_1 - r_2) \times \frac{d^2}{dt^2}(r_1 - r_2) = 0$$

sau

$$\frac{d}{dt}\left[(r_1 - r_2) \times \frac{d}{dt}(r_1 - r_2)\right] - \frac{d}{dt}(r_1 - r_2) \times \frac{d}{dt}(r_1 - r_2) = 0.$$

Cum termenul al doilea al acestei diferențe este un produs vectorial a doi vectori coliniari,

$$\frac{d}{dt}\left[(r_1 - r_2) \times \frac{d}{dt}(r_1 - r_2)\right] = 0. \qquad \text{(II, 1—10)}$$

Prin integrare, se obține :

$$(r_1 - r_2) \times (c_1 - c_2) = k. \qquad \text{(II, 1—11)}$$

Relația (II, 1—11) ne arată că, în orice moment, cele două particule și centrul lor de masă se găsesc într-un plan normal la vectorul k. Rezultă deci că mișcarea celor două particule care se ciocnesc are loc în două dimensiuni, adică este o mișcare plană.

Ca plan de mișcare vom alege planul XOY, axa OZ fiind evident paralelă cu vectorul k (fig. II—2). Vom presupune că centrul de masă al sistemului format din particulele ce se ciocnesc se află în originea O.

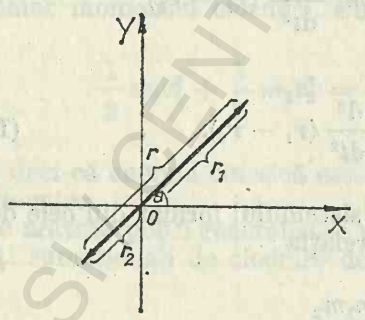


Fig. II—2. — Vectorii de poziție ai corpusculelor în ciocnire în raport cu centrul de masă al sistemului format prin asocierea acestora.

Pentru a stabili ecuația de mișcare a sistemului format din cele două corpuscule care se ciocnesc, să considerăm expresia energiei cinetice totale

$$\varepsilon_c = \frac{1}{2} m_1 v_1^2 + \frac{1}{2} m_2 v_2^2, \qquad \text{(II, 1—12)}$$

în care pătratele vitezelor v_1 și v_2, ținînd seama de faptul că mișcarea este plană, sînt date de expresiile :

$$v_1^2 = \dot{x}_1^2 + \dot{y}_1^2 \qquad \text{(II, 1—13)}$$

$$v_2^2 = \dot{x}_2^2 + \dot{y}_2^2, \qquad \text{(II, 1—14)}$$

$\dot{x}_1$, $\dot{y}_1$, $\dot{x}_2$, $\dot{y}_2$, fiind componentele vitezelor celor două corpuscule pe cele două axe rectangulare.

Din figura II—2 se observă că distanța dintre cele două corpuscule r rezultă prin însumarea distanțelor dintre centrele celor două corpuscule și originea sistemului de axe rectangulare :

$$r = r_1 + r_2. \qquad \text{(II, 1—15)}$$

Ținînd seama că centrul de masă al sistemului format din cele două corpuscule se găsește în O, potrivit unei binecunoscute teoreme din mecanică,

$$\frac{r_1}{r_2} = \frac{m_2}{m_1}. \qquad \text{(II, 1—16)}$$

Pe baza relațiilor (II, 1—15) și (II, 1—16), rezultă :

$$r_2 = r_1 \frac{m_1}{m_2} = r - r_1$$

sau

$$r = r_1\left(1 + \frac{m_1}{m_2}\right),$$

de unde

$$r_1 = \frac{m_2}{m_1 + m_2} r. \qquad \text{(II, 1—17)}$$

În mod analog,

$$r_2 = \frac{m_1}{m_1 + m_2} r. \qquad \text{(II, 1—18)}$$

Din figura (II—2) mai rezultă :

$$\begin{aligned} x_1 &= r_1 \cos\vartheta, \\ x_2 &= -r_2 \cos\vartheta, \\ y_1 &= r_1 \sin\vartheta, \\ y_2 &= -r_2 \sin\vartheta. \end{aligned} \qquad \text{(II, 1—19)}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Ținînd seama de (II, 1—17) și (II, 1—18), relațiile (II, 1—19) devin:

$$x_1 = \frac{m_2}{m_1 + m_2} r\cos\vartheta, \qquad \text{(II, 1—20)}$$

$$x_2 = -\frac{m_1}{m_1 + m_2} r\cos\vartheta, \qquad \text{(II, 1—21)}$$

$$y_1 = \frac{m_2}{m_1 + m_2} r\sin\vartheta, \qquad \text{(II, 1—22)}$$

$$y_2 = -\frac{m_1}{m_1 + m_2} r\sin\vartheta. \qquad \text{(II, 1—23)}$$

Prin derivarea relațiilor (II, 1—20) și (II, 1—22) în raport cu timpul, se obține:

$$\dot{x}_1 = \frac{m_2}{m_1 + m_2} (\dot{r}\cos\vartheta - r\dot{\vartheta}\sin\vartheta), \qquad \text{(II, 1—24)}$$

$$\dot{y}_1 = \frac{m_2}{m_1 + m_2} (\dot{r}\sin\vartheta + r\dot{\vartheta}\cos\vartheta). \qquad \text{(II, 1—25)}$$

Ridicarea la pătrat a relațiilor (II, 1—24) și (II, 1—25) conduce la:

$$\dot{x}_1^2 = \frac{m_2^2}{(m_1 + m_2)^2} (\dot{r}^2\cos^2\vartheta - 2r\dot{r}\dot{\vartheta}\sin\vartheta\cos\vartheta + r^2\dot{\vartheta}^2\sin^2\vartheta), \qquad \text{(II, 1—26)}$$

$$\dot{y}_1^2 = \frac{m_2^2}{(m_1 + m_2)^2} (\dot{r}^2\sin^2\vartheta + 2r\dot{r}\dot{\vartheta}\sin\vartheta\cos\vartheta + r^2\dot{\vartheta}^2\cos^2\vartheta). \qquad \text{(II, 1—27)}$$

Prin însumare, rezultă:

$$\dot{x}_1^2 + \dot{y}_1^2 = \frac{m_2^2}{(m_1 + m_2)^2} (\dot{r}^2 + r^2\dot{\vartheta}^2). \qquad \text{(II, 1—28)}$$

În mod analog, pornind de la relațiile (II, 1—21) și (II, 1—23), se obține:

$$\dot{x}_2^2 + \dot{y}_2^2 = \frac{m_1^2}{(m_1 + m_2)^2} (\dot{r}^2 + r^2\dot{\vartheta}^2) \qquad \text{(II, 1—29)}$$

Ținînd seama de (II, 1—13), (II, 1—14), (II, 1—28) și (II, 1—29), relația (II, 1—12) devine:

$$\varepsilon_c = \frac{\mu}{2} (\dot{r}^2 + r^2\dot{\vartheta}^2), \qquad \text{(II, 1—30)}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

ecuaţie care corespunde mişcării unei particule de masă μ în spaţiul bidimensional. Acest rezultat reprezintă încă o simplificare importantă în tratarea mişcării corpusculelor la ciocnire, în sensul că problema a două corpuri a fost redusă la problema unui singur corp avînd masa egală cu μ şi care, potrivit relaţiei (II, 1—9), se deplasează cu o viteză egală cu diferenţa vectorială dintre vitezele celor două corpuscule, numită *viteză relativă*.

Cele afirmate permit reprezentarea ciocnirii în modul arătat în figura II—3, care redă traiectoria particulei de masă μ într-un cîmp potenţial

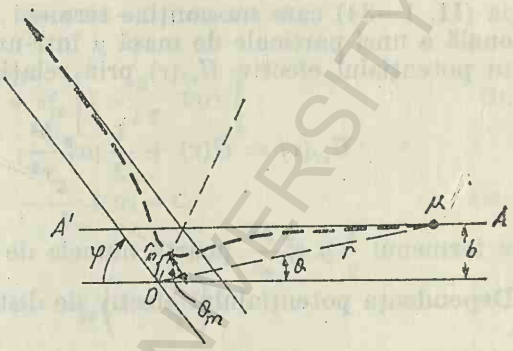


Fig. II—3. — Traiectoria unei particule de masă μ într-un cîmp cu centrul în punctul O.

avînd simetrie sferică cu centrul în punctul O. Fie c_r viteza relativă iniţială a sistemului format din cele două corpuscule (în cazul nostru, aceasta este viteza corpusculei de masă μ) şi $U(r)$, energia potenţială de interacţie dintre corpuscule. Interacţia dintre corpuscule provoacă abateri ale traiectoriei particulei de masă μ de la direcţia iniţială AA' la curba punctată. Să notăm cu b, distanţa minimă de apropiere faţă de punctul O în lipsa interacţiei. Distanţa b astfel introdusă poartă numele de *parametru de şoc* sau *parametru de ciocnire*. Vom repera traiectoria curbă a particulei de masă μ prin coordonatele polare r şi ϑ. Fie r_m şi ϑ_m valorile minime ale variabilelor r şi ϑ. Să definim de asemenea unghiul de deviaţie φ ca unghiul format de direcţiile de mişcare iniţială şi finală (după ciocnire) a particulei de masă μ.

Ecuaţia de mişcare a particulei de masă μ poate fi găsită utilizînd legile de conservare ale momentului, impulsului şi energiei. Astfel, considerînd momentul impulsului la o distanţă r, mare în raport cu domeniul de manifestare al potenţialului $U(r)$, şi momentul impulsului într-un punct oarecare de pe traiectoria punctată, legea de conservare a acestei proprietăţi se exprimă după cum urmează:

$$\mu b c_r = \mu r^2 \dot{\vartheta}. \qquad \text{(II, 1—31)}$$

În mod analog, legea conservării energiei conduce la egalitatea:

$$\frac{1}{2}\mu c_r^2 = \frac{1}{2}\mu(\dot{r}^2 + r^2\dot{\vartheta}^2) + U(r). \qquad \text{(II, 1—32)}$$

Introducînd valoarea vitezei unghiulare din (II, 1—31),

$$\dot{\vartheta} = \frac{bc_r}{r^2}, \qquad \text{(II, 1—33)}$$

în (II, 1—32), se obține :

$$\frac{1}{2}\mu c_r^2 = \frac{1}{2}\mu \dot{r}^2 + \frac{1}{2}\mu\, c_r^2 \frac{b^2}{r^2} + U(r). \qquad \text{(II, 1—34)}$$

Ecuația (II, 1—34) care nu conține termeni în ϑ, redă o mișcare unidimensională a unei particule de masă μ într-un cîmp potențial efectiv. Să definim potențialul efectiv $U_{ef}(r)$ prin relația :

$$U_{ef}(r) = U(r) + \frac{1}{2}\mu c_r^2 \frac{b^2}{r^2}, \qquad \text{(II, 1—35)}$$

în care termenul $\frac{1}{2}\mu\, c_r^2 \frac{b^2}{r^2}$ poartă numele de *potențial centrifugal.*

Dependența potențialului efectiv de distanța r este redată în figura II—4.

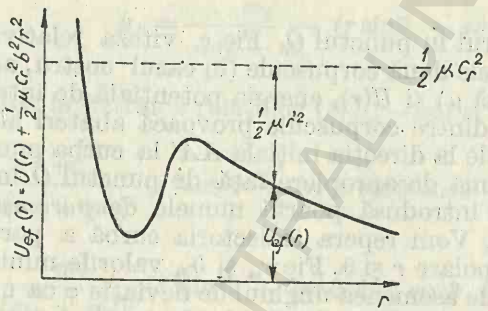


Fig. II—4. — Variația potențialului efectiv cu distanța r.

Pe baza ecuației (II, 1—34) se pot rezolva două probleme, și anume :

— influența interacțiilor moleculare asupra ciocnirilor

— calculul unghiului de deviație.

1.3. INFLUENȚA INTERACȚIILOR MOLECULARE ASUPRA CIOCNIRILOR

În momentul ciocnirii, distanța r care separă centrele celor două molecule trece prin valoarea sa minimă, $r_m = \sigma_{12} = \frac{\sigma_1 + \sigma_2}{2}$. Cum $\sigma_{12} = \text{const.}$, urmează că $\dot{r} = 0$. Prin urmare, pentru momentul ciocnirii, ecuația (II, 1—34) devine :

$$\frac{1}{2}\mu c_r^2 = \frac{1}{2}\mu \frac{b^2 c_r^2}{\sigma_{12}^2} + U(r), \qquad \text{(II, 1—36)}$$

BCU MAS / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

de unde,

$$b^2 = \sigma_{12}^2 \left[1 - \frac{1}{\frac{\mu c_r^2}{2}} U(r) \right]. \qquad \text{(II, 1—37)}$$

Cum $\frac{\mu c_r^2}{2}$, energia cinetică corespunzătoare unui grad de libertate, are, potrivit principiului echipartiţiei energiei, valoarea $\frac{kT}{2}$, din (II, 1—37) urmează că:

$$b^2 = \sigma_{12}^2 \left[1 - \frac{2}{kT} U(r) \right] \qquad \text{(II, 1—38)}$$

sau, introducînd notaţia:

$$-\frac{2}{k} U(r) = C, \qquad \text{(II, 1—39)}$$

relaţia (II, 1—38) ia forma:

$$b^2 = \sigma_{12}^2 \left(1 + \frac{C}{T} \right). \qquad \text{(II, 1—40)}$$

Dacă potenţialul $U(r)$ este atractiv, $C > 0$ şi $b^2 > \sigma_{12}^2$, iar dacă potenţialul $U(r)$ este repulsiv, $C < 0$ şi $b^2 < \sigma_{12}^2$. Din relaţia (II, 1—40) urmează că parametrul b are semnificaţia unui diametru de ciocnire corectat. După cum se va arăta în cele ce urmează, pătratul diametrului de ciocnire σ_{12}^2 intră ca factor în expresia numărului de ciocniri. Dacă în locul acestuia se introduce pătratul parametrului de şoc, b^2, urmează că atracţia dintre molecule măreşte numărul de ciocniri, iar repulsia dintre molecule micşorează acest număr.

Constanta C introdusă prin relaţia (II, 1—39), poartă numele de *constanta lui Sutherland*. Cîteva valori ale acestei constante pentru diferite gaze sînt redate în tabloul II—1 [1)2)].

TABLOUL II—1

Valorile constantei lui Sutherland pentru diferite gaze

He	Ne	A	Kr	Xe	H_2	N_2	CO	Aer	NO	O_2
78,2	56	174,6	188	252	83	102,7	100	113	128	138
70	64,1	169,9			79	118	118	119,4	133	127
80,3		142			72,2	104	102	111,3		
72,9		148			71,7			113		
					66,8					

Cl_2	N_2O	CO_2	C_2H_2	CH_3Cl	NH_3	SO_2	C_2H_2	CH_4	C_3H_8	n-C_4H_{10}
325	274	274	225,9	454	505	404	320	169	288	309
345	260	277	277							
	263	239,7								
		253								

1) J. Jeans, op. cit., p. 178.
2) J. R. Partington, op. cit., p. 869.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

1.4. CALCULUL UNGHIULUI DE DEVIAȚIE

Din figura II—3 se vede că:

$$\varphi = \pi - \vartheta_m. \tag{II, 1—41}$$

Pentru calculul valorii minime a unghiului ϑ, ϑ_m, să considerăm raportul:

$$\frac{dr}{d\vartheta} = \frac{\dfrac{dr}{dt}}{\dfrac{d\vartheta}{dt}}. \tag{II, 1—42}$$

Potrivit relației (II, 1—33),

$$\frac{d\vartheta}{dt} = \frac{bc_r}{r^2}. \tag{II, 1—33}$$

În ce privește raportul $\dfrac{dr}{dt}$, acesta poate fi obținut pe baza relației (II, 1—34):

$$\left(\frac{dr}{dt}\right)^2 = c_r^2 - \frac{b^2 c_r^2}{r^2} - \frac{2}{\mu} U(r).$$

Extrăgînd rădăcina pătrată, se obține:

$$\frac{dr}{dt} = \pm \sqrt{c_r^2 - \frac{b^2 c_r^2}{r^2} - \frac{2}{\mu} U(r)}. \tag{II, 1—43}$$

Ținînd seama de (II, 1—33) și (II, 1—43), relația (II, 1—42) devine:

$$\frac{dr}{d\vartheta} = -\frac{c_r \sqrt{1 - \dfrac{b^2}{r^2} - \dfrac{2}{\mu c_r^2} U(r)}}{\dfrac{bc_r}{r^2}} = -\frac{\sqrt{1 - \dfrac{b^2}{r^2} - \dfrac{2}{\mu c_r^2} U(r)}}{\dfrac{b}{r^2}} \tag{II, 1—44}$$

Menținerea semnului — în (II, 1—44) se justifică prin faptul că distanța r scade cu unghiul ϑ pe traiectoria de apropiere a celor două corpuscule. Pe baza relației (II, 1—44), rezultă:

$$d\vartheta = -\frac{\dfrac{b}{r^2}\, dr}{\sqrt{1 - \dfrac{b^2}{r^2} - \dfrac{2}{\mu c_r^2} U(r)}} \tag{II, 1—45}$$

Introducînd în relația:

$$\vartheta_m = \int_0^{\vartheta_m} d\vartheta, \tag{II, 1—46}$$

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

variația elementară $d\vartheta$ din (II, 1—45), rezultă:

$$\vartheta_m = -\int_{\infty}^{r_m} \frac{\frac{b}{r^2}\,dr}{\sqrt{1-\frac{b^2}{r^2}-\frac{2}{\mu c_r^2}U(r)}} = \int_{r_m}^{\infty} \frac{\frac{b}{r^2}\,dr}{\sqrt{1-\frac{b^2}{r^2}-\frac{2}{\mu c_r^2}U(r)}}. \qquad \text{(II, 1—47)}$$

Ținînd seama de acest ultim rezultat, relația (II, 1—41) devine:

$$\varphi = \pi - 2b\int_{r_m}^{\infty} \frac{\frac{dr}{r^2}}{\sqrt{1-\frac{b^2}{r^2}-\frac{2}{\mu c_r^2}U(r)}}. \qquad \text{(II, 1—48)}$$

Aceasta este formula căutată a unghiului de deviație.

Un caz particular al relației (II, 1—48) se obține în ipoteza că interacțiile între moleculele de formă sferică sînt disparente. În asemenea condiții, $r_m = \sigma_{12}$ și $U(r) = 0$, iar relația (II, 1—48) devine:

$$\varphi = \pi - 2b\int_{\sigma_{12}}^{\infty} \frac{dr}{r^2\sqrt{1-\frac{b^2}{r^2}}}. \qquad \text{(II, 1—49)}$$

Pentru efectuarea integralei din relația (II, 1—49), să operăm schimbarea de variabilă:

$$x = \frac{\sigma_{12}}{r}.$$

Corespunzător, prin diferențiere, se obține:

$$\frac{dr}{r^2} = -\frac{dx}{\sigma_{12}}.$$

În asemenea condiții, relația (II, 1—49) capătă forma:

$$\varphi = \pi - 2b\int_{1}^{0} -\frac{dx}{\sigma_{12}\sqrt{1-\frac{b^2x^2}{\sigma_{12}^2}}} = \pi - 2b\int_{0}^{1} \frac{dx}{\sigma_{12}\sqrt{1-\frac{b^2x^2}{\sigma_{12}^2}}}. \qquad \text{(II, 1—50)}$$

Operînd o nouă schimbare de variabilă:

$$\frac{bx}{\sigma_{12}} = z,$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

relația (II, 1—50) devine:

$$\varphi = \pi - 2\int_{z=0}^{z=\frac{b}{\sigma_{12}}} \frac{dz}{\sqrt{1-z^2}} \qquad \text{(II, 1—51)}$$

sau, efectuînd integrarea,

$$\varphi = \pi - 2 \arcsin \frac{b}{\sigma_{12}}. \qquad \text{(II, 1—52)}$$

Prelucrînd relația (II, 1—52), se obține:

$$\arcsin \frac{b}{\sigma_{12}} = \frac{\pi - \varphi}{2},$$

$$\frac{b}{\sigma_{12}} = \sin\left(\frac{\pi}{2} - \frac{\varphi}{2}\right) = \cos\frac{\varphi}{2},$$

$$b = \sigma_{12} \cos\frac{\varphi}{2}. \qquad \text{(II, 1—53)}$$

1.5. ÎMPRĂȘTIEREA FASCICULELOR MOLECULARE ÎN URMA CIOCNIRILOR

În experiențele de chimie fizică modernă interesează nu atît devierile corpusculelor individuale datorite ciocnirilor, ci împrăștierea fasciculelor moleculare în urma interacției acestora cu centrii de împrăștiere. Prin fascicul molecular se înțelege un grup de molecule ce se propagă într-o anumită direcție, cu o viteză determinată.

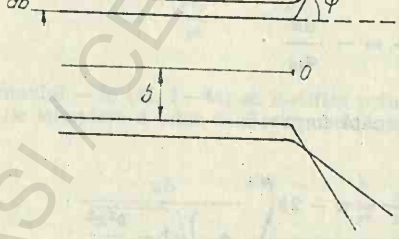


Fig. II—5. — Schița împrăștierii unui fascicul molecular de către un centru fix.

Să considerăm acum împrăștierea unui fascicul molecular de către un centru fix, situat în punctul O (fig. II—5). În urma interacției cu corpuscula ce constituie centrul de împrăștiere, moleculele din fascicul vor fi deviate cu unghiuri variabile în funcție de valoarea parametrilor de șoc. Corpusculele cărora le revin valori ale parametrilor de șoc cuprinse între b și $b + db$ vor fi împrăștiate cu unghiuri cuprinse între φ și $\varphi - d\varphi$. Fie N numărul de molecule care, în unitatea de timp, trec prin unitatea de secțiune a fasciculului și dN_φ numărul de molecule care, în unitatea de timp, sînt împrăștiate cu unghiuri cuprinse între φ și $\varphi - d\varphi$. Prin definiție,

BIBLIOTECA CENTRALĂ UNIVERSITARĂ

probabilitatea de împrăștiere a unei molecule cu un unghi cuprins între φ și $\varphi - d\varphi$, poartă numele de *secțiunea efectivă de împrăștiere* [1]. Să notăm cu dS secțiunea efectivă de împrăștiere. Potrivit celor arătate:

$$dS = \frac{dN_\varphi}{N}. \qquad \text{(II, 1—54)}$$

Din relația (II, 1—54) rezultă că secțiunea efectivă de împrăștiere are dimensiunile pătratului unei lungimi.

Fie $F(\varphi)$ funcția de distribuție a unghiurilor de deviație. Probabilitatea de împrăștiere, $\frac{dN_\varphi}{N}$, poate fi pusă sub forma:

$$\frac{dN_\varphi}{N} = F(\varphi)\, d\varphi. \qquad \text{(II, 1—55)}$$

Funcția de distribuție $F(\varphi)$ astfel introdusă poartă numele de *coeficient polar de împrăștiere*.

Ținînd seama că moleculelor împrăștiate cu unghiuri cuprinse între φ și $\varphi - d\varphi$ le corespund valori ale parametrilor de ciocnire cuprinse între b și $b + db$ și, presupunînd că secțiunea transversală a fasciculului molecular este circulară, rezultă:

$$\frac{dN_\varphi}{N} = \frac{2\pi b db}{1}, \qquad \text{(II, 1—56)}$$

așa încît, din (II, 1—55) și (II, 1—56), funcția $F(\varphi)$ poate fi pusă sub forma:

$$F(\varphi) = 2\pi b \left| \frac{db}{d\varphi} \right|. \qquad \text{(II, 1—57)}$$

Considerarea valorilor absolute ale raportului diferențial $\frac{db}{d\varphi}$ nu diminuează generalitatea rezultatului și se justifică prin faptul că unghiul de deviație scade cu creșterea parametrului de șoc.

Ținînd seama de (II, 1—57) și (II, 1—55), relația (II, 1—54) devine:

$$dS = 2\pi b \left| \frac{db}{d\varphi} \right| d\varphi. \qquad \text{(II, 1—58)}$$

Uneori, în definirea secțiunii efective de ciocnire, se consideră nu elementul de unghi în plan, $d\varphi$, ci elementul de unghi solid, $d\omega$ [2][3] (Apendice V). Unghiul solid $d\omega'$ corespunzător spațiului dintre două conuri cu deschiderea unghiulară $d\varphi$ este egal cu $2\pi \sin\varphi\, d\varphi$. Introducînd în relația III, 1—58), unghiul solid $d\omega'$, se obține:

$$dS = \frac{b}{\sin\varphi} \left| \frac{db}{d\varphi} \right| d\omega'. \qquad \text{(II, 1—59)}$$

Prin integrarea relației (II, 1—55), se obține secțiunea totală (integrală) de ciocnire S.

$$S = \int_0^\pi F(\varphi) d\varphi. \qquad \text{(II, 1—60)}$$

---

[1] L. D. Landau, E. M. Lifșiț, „Mehanika", Moskva, 1965, p. 65.
[2] Dj. Hasted, „Fizika atomnih stolknovenii", Moskva, 1965, p. 22.
[3] I. Mac-Daniel, „Proțessî stolknovenii v ionizovannih gazah", Moskva, 1967, p. 19.

Ţinînd seama de (II, 1—57), relaţia (II, 1—60) devine:

$$S = 2\pi \int_0^{\pi} b \left| \frac{db}{d\varphi} \right| d\varphi. \qquad \text{(II, 1—61)}$$

În cazul moleculelor asimilabile cu sfere rigide, legătura între parametrul de ciocnire b şi unghiul de deviaţie φ este dată de relaţia (II, 1—53), astfel încît:

$$\left| \frac{db}{d\varphi} \right| = \frac{\sigma_{12}}{2} \sin \frac{\varphi}{2}. \qquad \text{(II, 1—62)}$$

Introducînd relaţiile (II, 1—53) şi (II, 1—62) în relaţia (II, 1—61), rezultă:

$$S = \pi\sigma_{12}^2 \int_0^{\pi} \sin \frac{\varphi}{2} \cos \frac{\varphi}{2} d\varphi. \qquad \text{(II, 1—63)}$$

Operînd integrarea, se obţine:

$$S = \pi\sigma_{12}^2. \qquad \text{II, (1—64)}$$

Pentru moleculele asimilabile cu sfere rigide, secţiunea integrală de şoc reprezintă deci suprafaţa unui disc molecular de rază egală cu σ_{12}.

1.6. ELEMENTE DE MECANICĂ CUANTICĂ A CIOCNIRILOR

Pentru început, să analizăm dacă, şi în ce măsură, tratarea ciocnirilor cu ajutorul mecanicii clasice suportă o fundamentare cuanto-mecanică. Discuţia urmează a fi făcută pe baza cunoscutei relaţii de nedeterminare [1]:

$$\Delta x \ \Delta p_x \geqslant \hbar.$$

În scopul concretizării, să considerăm moleculele monoatomice de argon şi moleculele biatomice de hidrogen [2]. Să presupunem că, în ambele cazuri, nedeterminarea poziţiei Δx este de 10^{-8} cm. În asemenea condiţii, pe baza relaţiei de nedeterminare, se calculează că viteza v_x a moleculelor monoatomice de argon nu poate fi determinată cu o precizie ce depăşeşte $\Delta v_x = 1{,}59 \cdot 10^3$ cm·s^{-1}. În mod analog, se găseşte că precizia de determinare a vitezei moleculei de hidrogen nu poate fi superioară valorii $\Delta v_x = 3{,}18 \cdot 10^4$ cm·s^{-1}. Valorile vitezelor mijlocii ale acestor molecule la 15°C sînt, respectiv, $3{,}91 \cdot 10^4$ cm·s^{-1} şi $1{,}74 \cdot 10^5$ cm·s^{-1} [2]. Din comparaţia datelor prezentate, rezultă clar că nedeterminările vitezelor mijlocii reprezintă fracţiuni importante din valorile acestor mărimi. La temperaturi mai joase, valorile vitezelor mijlocii se apropie şi mai mult de valorile nedeterminărilor vitezelor.

Cele arătate sînt suficiente pentru a conchide că tratarea clasică a ciocnirilor este corectă la temperaturi ridicate şi pentru valori mari ale masei corpusculelor.

Se impune deci completarea cunoştinţelor referitoare la mecanica clasică a ciocnirilor cu unele elemente de mecanică cuantică a ciocnirilor care să ne permită o descriere adecvată a acestor fenomene.

Cele arătate în paragraful 1.2., referitoare la reducerea mişcării a două corpuscule ce se ciocnesc, şi mişcarea unei singure corpuscule avînd masa şi viteza, respectiv, egale cu masa redusă şi viteza relativă a sistemului, îşi menţin valabilitatea şi într-o tratare cuanto-mecanică

---

[1] Vol. I, 1, p. 279.

[2] I. Mac-Daniel, "Proţessi stolknovenii v ionizovannih gazah", Moskva, 1967, p. 94.

a ciocnirilor [1]. Ecuația lui Schrödinger care descrie mișcarea sistemului format din corpusculele ce se ciocnesc, poate fi deci scrisă direct sub forma:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\left(\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{r}}\cdot\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{r}}\right)\psi + U(r)\psi = E\psi, \qquad \text{(II, 1—65)}$$

unde E este energia totală a sistemului.

Dacă variația energiei potențiale $U(r)$ cu distanța r este redată de o curbă cu minim (fig. II—6), putem distinge următoarele două tipuri de stări ce caracterizează sistemul:

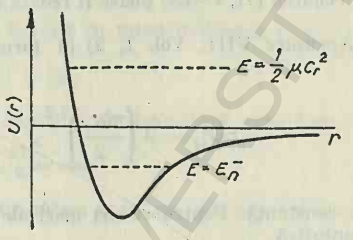


Fig. II—6. — Dependența energiei potențiale a sistemului de particule ce se ciocnesc de distanța intercorpusculară r

a) stări cu energii negative și discrete ($E=E_n^-$), ce corespund unor particule legate,

b) stări cu energii pozitive și continue corespunzătoare particulelor ce suferă ciocniri pentru care $E=\frac{1}{2}\mu c_r^2$, — c_r fiind viteza relativă a sistemului de două particule înainte de ciocnire.

Stările din prima categorie au fost descrise în primul volum al acestei serii. În continuare urmează să ne concentrăm atenția asupra stărilor celei de-a doua categorii, care pot fi asociate fenomenului de ciocnire.

Dacă se definește un număr k — denumit *număr de undă al mișcării relative* — prin relația $\hbar k = \mu c_r$, ecuația (II, 1—65) poate fi transcrisă în forma:

$$\left(\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{r}}\cdot\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{r}}\right)\psi - \left[k^2 - \frac{U(r)}{\hbar^2/2\mu}\right]\psi = 0. \qquad \text{(II, 1—66)}$$

Pentru integrarea acestei ecuații prin metoda separării variabilelor, se scrie funcția de undă ψ sub forma unui produs dintre o funcție radială $\psi_{kl}(r)$ și una unghiulară $Y_l^m(\Theta, \Phi)$,

$$\psi = \psi_{kl}(r)\quad Y_l^m(\Theta, \Phi),$$

în care $Y_l^m(\Theta, \Phi)$ reprezintă funcțiile sferice definite în primul volum al acestei lucrări, iar funcția radială $\psi_{kl}(r)$ verifică ecuația diferențială:

$$\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}r^2}(r\psi_{kl}) + [k^2 - f_l(r)](r\psi_{kl}) = 0, \qquad \text{(II, 1—67)}$$

în care

$$f_l(r) = \frac{l(l+1)}{r^2} + \frac{2\mu U(r)}{\hbar^2}.$$

[1] J. O. Hirschfelder, Ch. F. Curtiss, R. B. Bird, op. cit., p. 69.

BCU IAȘI / CETATEA UNIVERSITARĂ LIBRARY

Să notăm cu ψ^0_{kl} funcția ψ_{kl} corespunzătoare valorii egale cu zero a energiei potențiale $U(r)$. Particularizînd ecuația (II, 1—67) pentru această situație, se obține:

$$\frac{d^2}{dr^2}(r\,\psi^0_{kl}) + \left[k^2 - \frac{l(l+1)}{r^2}\right](r\,\psi^0_{kl}) = 0. \qquad \text{(II, 1—68)}$$

După cum am văzut, energiile E pozitive prezintă un spectru continuu. Acest spectru poate fi făcut discret în mod artificial, punînd condiția ca funcția de undă a mișcării relative să se anuleze pentru valori ale distanței dintre corpuscule, r, mai mari decît o valoare L și făcînd ulterior ca distanța L să tindă către infinit.

Soluția ecuației (II, 1—68) poate fi redată cu ajutorul funcției Bessel de ordinul $l+\frac{1}{2}$, $J_{l+\frac{1}{2}}(kr)$[1] (Apendice VIII, Vol. I, 2) în forma:

$$r\,\psi^0_{kl} = A\left(\frac{\pi kr}{2}\right)^{1/2} J_{l+\frac{1}{2}}(kr), \qquad \text{(II, 1—69)}$$

unde A este o constantă. Pentru valori mari ale distanței r, expresia (II, 1—69) tinde către forma sa asimptotică

$$r\,\psi^0_{kl} = A\sin\left(kr - \frac{1}{2}l\pi\right). \qquad \text{(II, 1—70)}$$

Aplicarea condiției mai sus menționate ca ψ^0_{kl} să se anuleze începînd de la $r = L$, conduce la cuantificarea numărului de undă k.

$$kL - \frac{1}{2}l\pi = n\pi \qquad n = 0, 1, 2, \ldots \qquad \text{(II, 1—71)}$$

Soluția ecuației (II, 1—67) ce descrie comportarea sistemului pentru valori ale distanței r corespunzătoare unor valori diferite de zero ale energiei potențiale $U(r)$, are forma:

$$r\,\psi_{kl} = A_l(k)\left(\frac{\pi kr}{2}\right)^{1/2} J_{l+\frac{1}{2}}(kr) + B_l(k)\left(\frac{\pi kr}{2}\right)^{1/2} J_{-l-\frac{1}{2}}(kr), \qquad \text{(II, 1—72)}$$

(A_l și B_l fiind constante) care, pentru valori mari ale distanței r, devine:

$$r\psi_{kl} = [A_l^2(k) + B_l^2(k)]^{1/2}\sin\left[kr - \frac{1}{2}l\pi + \eta_l(k)\right], \qquad \text{(II, 1—73)}$$

unde

$$\eta_l(k) = \operatorname{arc\,tg}\,(-1)^l\frac{B_l(k)}{A_l(k)}. \qquad \text{(II, 1—74)}$$

Condiția de anulare a funcției (II, 1—73), pentru $r = L$, conduce la:

$$kL - \frac{1}{2} + \eta_l(k) = n\pi \qquad n = 0, 1, 2, \ldots \qquad \text{(II, 1—75)}$$

---

[1] V. I. Smirnov, „Curs de matematici superioare", vol. II, București, 1954, p. 144.

somparația între soluțiile asimptotice (II, 1—70) și (II, 1—73) arată că ambele funcții sînt inusoidale, interacția dintre corpuscule avînd drept consecință defazarea acestora cu $\eta_l(k)$.

Să examinăm în continuare fenomenul de ciocnire într-un sistem de două particule avînd masa redusă μ care se apropie de un centru de împrăștiere situat în origine, deplasîndu-se în sensul negativ al axei OZ. Soluția generală a ecuației diferențiale (II, 1—66), ținînd seama de simetria cilindrică a problemei și de condiția ca funcția de undă ψ să fie finită pentru $r = 0$, poate fi pusă sub forma:

$$\psi = \sum_{l=0}^{\infty} \mathcal{A}_l \psi_{kl}(r) P_l(\cos\varphi), \qquad \text{(II, 1—76)}$$

în care coeficienții $\mathcal{A}_l$ au valori constante [1].

Funcția de undă ψ se compune dintr-o funcție de undă incidentă ψ^I și o funcție de undă împrăștiată ψ^D.

$$\psi = \psi^I + \psi^D. \qquad \text{(II, 1—77)}$$

Unda incidentă este asociată unei particule libere ce se deplasează de-a lungul axei OZ, așa încît:

$$\psi^I = e^{ikz} = e^{ikr\cos\varphi} \qquad \text{(II, 1—78)}$$

Funcția de undă incidentă poate fi dezvoltată într-o serie de polinoame Legendre, după cum urmează:

$$\psi^I = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1)\, i^l J_{l+\frac{1}{2}}(kr) P_l(\cos\varphi). \qquad \text{(II, 1—79)}$$

Pentru valori mari ale distanței r se obține forma asimptotică a funcției de undă incidente:

$$\psi_A^I = \frac{1}{kr} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) i^l \sin\left(kr - \frac{\pi}{2} l\right) P_l(\cos\varphi). \qquad \text{(II, 1—80)}$$

Pentru funcția de undă împrăștiată, vom scrie forma asimptotică ținînd seama că aceasta trebuie să reprezinte o undă sferică a cărei amplitudine variază invers proporțional cu distanța r:

$$\psi_A^D = \frac{e^{ikr}}{r} f(\varphi), \qquad \text{(II, 1—81)}$$

$f(\varphi)$ fiind o funcție arbitrară de unghiul φ. O astfel de funcție satisface cerința fizică potrivit căreia intensitatea undei împrăștiate variază invers proporțional cu pătratul distanței față de centrul de împrăștiere. Funcția $f(\varphi)$ poate fi dezvoltată într-o sumă de polinoame Legendre, după cum urmează:

$$f(\varphi) = \sum_l \mathcal{B}_l P_l(\cos\varphi), \qquad \text{(II, 1—82)}$$

în care s-a adoptat notația $\mathcal{B}_l$ pentru coeficientul dezvoltării (II, 1—82) de ordinul l. Introducînd relația (II, 1—82) în (II, 1—81), se obține:

$$\psi_A^D = \frac{e^{ikr}}{r} \sum_l \mathcal{B}_l P_l(\cos\varphi). \qquad \text{(II, 1—83)}$$

[1] Unghiul φ a fost reintrodus pentru a menține notația adoptată în paragraful 1.4.

BCU IAȘI - CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Funcția de undă asimptotică totală rezultă prin însumarea funcțiilor (II, 1—80) și (II, 1—83):

$$\psi_A = \sum_l \left\{ \frac{i}{kr} (2l+1) \sin\left(kr - \frac{\pi}{2} l\right) + \mathfrak{B}_l \frac{1}{r} e^{ikr} \right\} P_l(\cos\varphi). \quad \text{(II, 1—84)}$$

Pe de altă parte, avînd în vedere că funcția ψ_A trebuie să aibă forma generală (II, 1—76) și că funcția $\psi_{kl}(r)$ asimptotică este de forma (II, 1—73), rezultă:

$$\psi_A = \sum_l \left\{ \frac{1}{r} \mathfrak{A}_l \sin\left[kr - \frac{\pi}{2} l + \eta_l(k)\right] \right\} P_l(\cos\varphi). \quad \text{(II, 1—85)}$$

Din compararea expresiilor (II, 1—84) și (II, 1—85), se obține:

$$\sum_l \left\{ \frac{i^l}{kr} (2l+1) \sin\left(kr - \frac{\pi}{2} l\right) + \mathfrak{B}_l \frac{1}{r} e^{ikr} \right\} P_l(\cos\varphi) =$$

$$= \sum_l \left\{ \frac{1}{r} \mathfrak{A}_l \sin\left[kr - \frac{\pi}{2} l + \eta_l(k)\right] \right\} P_l(\cos\varphi). \quad \text{(II, 1—86)}$$

Cum coeficienții lui $P_l(\cos\varphi)$ în cei doi membri ai egalității (II, 1—86) trebuie să fie egali, obținem:

$$\frac{i^l}{k} (2l+1) \sin\left(kr - \frac{\pi}{2} l\right) + \mathfrak{B}_l e^{ikr} = \mathfrak{A}_l \sin\left(kr - \frac{\pi}{2} l + \eta_l\right). \quad \text{(II, 1—87)}$$

Relația (II, 1—86) reprezintă o identitate în r. Constantele $\mathfrak{B}_l$ și $\mathfrak{A}_l$ pot fi evaluate din egalitatea coeficienților exponențialelor e^{ikr} și e^{-ikr} în (II, 1—87). Într-adevăr, relația (II, 1—87) poate fi transcrisă în forma:

$$\frac{i^l}{k} (2l+1) \frac{e^{i\left(kr - \frac{\pi}{2} l\right)} - e^{-i\left(kr - \frac{\pi}{2} l\right)}}{2i} + \mathfrak{B}_l e^{ikr} =$$

$$= \mathfrak{A}_l \frac{e^{i\left(kr - \frac{\pi}{2} l + \eta_l\right)} - e^{-i\left(kr - \frac{\pi}{2} l + \eta_l\right)}}{2i}. \quad \text{(II, 1—87')}$$

Procedînd în modul înainte arătat, se obține un sistem de două ecuații în raport cu cele două necunoscute $\mathfrak{A}_l$ și $\mathfrak{B}_l$.

$$\left.\begin{aligned} \frac{i^l(2l+1)}{2ik} e^{-i\frac{\pi}{2} l} + \mathfrak{B}_l &= \frac{\mathfrak{A}_l}{2i} e^{-i\frac{\pi}{2} l} e^{i\eta_l} \\ \frac{i^l (2l+1)}{k} &= \mathfrak{A}_l e^{-i\eta_l} \end{aligned}\right\}. \quad \text{(II, 1—88)}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Rezolvarea acestui sistem conduce la expresiile

$$\mathcal{A}_l = \frac{i^l (2l+1)}{k} e^{i\eta_l} \qquad \text{(II, 1—89)}$$

și

$$\mathcal{B}_l = \frac{(2l+1)}{2ik} (e^{2i\eta_l} - 1). \qquad \text{(II, 1—90)}$$

Ținînd seama de relația (II, 1—90), expresia (II, 1—83) devine:

$$\psi_A^D = \frac{e^{ikr}}{2ikr} \sum_l (2l+1)(e^{2i\eta_l} - 1) P_l(\cos\varphi). \qquad \text{(II, 1—83')}$$

Probabilitatea ca o particulă să fie deviată într-o anumită direcție va fi evident dată de raportul $\frac{|\psi_A^D|^2}{|\psi_A^I|^2}$. În ce privește numărul de molecule $\gamma(c_r, \varphi)\, d\omega$ având direcțiile vitezelor de mișcare cuprinse în unghiul solid $d\omega$ care, în unitatea de timp, traversează suprafața $r^2 d\omega$, acesta se calculează cu ajutorul expresiei:

$$\gamma(c_r, \varphi)\, d\omega = |\psi_A^D|^2 c_r r^2\, d\omega \qquad \text{(II, 1—91)}$$

sau, ținînd seama de relația (II, 1—83'),

$$\gamma(c_r, \varphi) = \frac{c_r}{4k^2} \left[\sum_l (2l+1)(e^{2i\eta_l} - 1) P_l(\cos\varphi) \right]^2. \qquad \text{(II, 1—92)}$$

Mărimea $\gamma(c_r, \varphi)$ are caracterul unei funcții de distribuție a particulelor împrăștiate iar relațiile (II, 1—91) și (II, 1—92) redau semnificația sa cuanto-mecanică.

Comparînd aceste rezultate cu cele obținute în cadrul tratării clasice a problemei care a condus la expresia $\varphi(b, c_r)$, pentru unghiul de deviație (relația (II, 1—48)), se poate face următoarea observație: în mecanica cuantică, dată fiind valabilitatea relației de nedeterminare, nu se poate pune problema evaluării precise a unghiului de deviație. Mecanica cuantică permite însă stabilirea unei formule pentru calculul probabilității de deviere a unei particule cu un unghi φ față de direcția inițială, în urma ciocnirii. Această probabilitate depinde de defazajul $\eta_l(k)$.

1.7. APROXIMAȚIA SEMICLASICĂ [1]

Pentru rezolvarea unor probleme referitoare la ciocnirile bimoleculare, de mare utilitate se dovedește aplicarea așa-numitei aproximații semiclasice. Aceasta se bazează pe ideea că unele dintre gradele de libertate ale sistemului format din cele două corpuscule care se ciocnesc sînt susceptibile de o tratare în limitele mecanicii clasice, altele de o tratare cuanto-mecanică. Fie Q și q, coordonatele generalizate corespunzătoare descrierii clasice și respectiv cuanto-mecanice. Hamiltonianul sistemului $H(q, Q)$, poate fi pus sub forma:

$$H(q, Q) = H_1(q) + H_2(Q) + H_{12}(q, Q), \qquad \text{(II, 1—93)}$$

[1] E. E. Nikitin, în "Physical Chemistry an Advanced Treatise", editat de H. Eyring, D. Henderson și W. Jost, New York, San Francisco, London, 1974, p. 188.

în care hamiltonienele $H_1(q)$ și $H_2(Q)$ corespund subsistemelor q și Q fără interacție, iar $H_{12}(q, Q)$ redă interacția dintre acestea. Soluția clasică a problemei corespunzătoare hamiltonianului $H_2(Q)$ conduce la o familie de traiectorii clasice, $Q = Q(t)$, care descriu evoluția temporală a sistemului Q. În ce privește sistemul q, comportarea acestuia este descrisă de ecuația lui Schrödinger:

$$ih\frac{\partial\Phi(q,t)}{\partial t} = \{H_1(q) + H_{12}[q, Q(t)]\}\Phi(q,t). \qquad \text{(II, 1—94)}$$

Funcția $\Phi(q, t)$ descrie evoluția subsistemului cuantic sub influența interacției $H_{12}(q, Q)$, datorită mișcării sistemului clasic pe o anumită traiectorie $Q(t)$.

O condiție necesară descrierii comportării sistemului în termenii clasici, este ca lungimea de undă de Broglie asociată particulei ce se apropie de-a lungul axei OZ cu viteza v_0 de o altă particulă țintă situată în O, să fie mai mică în raport cu distanța maximei apropieri față de centrul de ciocnire [1].

Potrivit relației de nedeterminare,

$$m\,\Delta y\,\Delta v_y \geqslant h, \qquad \text{(II, 1—95)}$$

în care Δy reprezintă lărgimea pachetului de unde, Δv_y nedeterminarea componentei transversale a vitezei particulei ce suferă devierea, iar m masa acestei particule. Noțiunea de traiectorie clasică își păstrează valabilitatea numai dacă:

$$y > \Delta y \qquad \text{(II, 1—96)}$$

sau, ținînd seama de (II, 1—95),

$$y > \frac{h}{m\Delta v_y}. \qquad \text{(II, 1—97)}$$

Deschiderea unghiulară a pachetului de unde este aproximativ egală cu $\frac{\Delta v_y}{v_0}$. Descrierea clasică a devierii particulei în urma ciocnirii este compatibilă cu condiția:

$$\varphi > \frac{\Delta v_y}{v_0}. \qquad \text{(II, 1—98)}$$

Eliminarea nedeterminării Δv_y între inegalitățile (II, 1—96) și (II, 1—97) conduce la inegalitatea

$$\varphi y > \frac{h}{mv_0}. \qquad \text{(II, 1—99)}$$

În membrul drept al acestei inegalități figurează lungimea de undă de Broglie a particulei ce suferă deviația. Inegalitatea (II, 1—99) exprimă așadar o condiție necesară pentru descrierea clasică a fenomenului de ciocnire.

O altă condiție pentru descrierea ciocnirii în termenii aproximației semiclasice, este ca interacția H_{12} — care nu este luată în considerare la rezolvarea problemei clasice pentru subsistemul descris de hamiltonianul $H_2(Q)$ — să nu conducă la abateri importante de la traiectoriile $Q(t)$. Pentru îndeplinirea acesteia este necesar ca energia cinetică corespunzătoare gradelor de libertate clasice să fie mai mare decît variația de energie datorită interacției acestora cu subsistemul cuantic.

Ca exemple de aproximații semiclasice, se pot cita:

— descrierea clasică a mișcării nucleelor și descrierea cuantică a stărilor electronice corespunzătoare celor două molecule ce se ciocnesc;

— descrierea clasică a mișcării relative a două molecule și descrierea cuantică a excitării lor vibrționale.

---

[1] I. Mac-Daniel, op. cit., p. 96.

1.8. CONDIȚIA ADIABATICĂ

În considerațiile de pînă acum, am presupus că starea electronică a corpusculelor nu se modifică în cursul ciocnirii. Această ipoteză, bazată pe aproximația adiabatică a lui Born—Oppenheimer [1], este cunoscută ca ipoteza adiabatică. În termenii aproximației semiclasice, aceasta poate fi formulată după cum urmează : probabilitatea de tranziție dintr-o stare cuantică în alta, sub influența unei perturbații dependente de timp, are o valoare redusă dacă [2] :

$$\omega \tau \gg 1, \qquad \text{(II, 1—100)}$$

în care ω reprezintă frecvența unghiulară corespunzătoare unei tranziții a subsistemului cuantic, iar τ timpul în decursul căruia interacția datorită mișcării subsistemului clasic acționează efectiv. Produsul $\omega\tau$ poartă numele de *parametrul Massey* iar inegalitatea (II, 1—100) exprimă condiția de valabilitate a ipotezei adiabatice sau, pe scurt, condiția adiabatică.

Pe baza celor arătate, urmează că inegalitățile :

$$\begin{aligned} \omega_{el}\tau_{tr} &\gg 1, \\ \omega_{el}\tau_{r} &\gg 1, \qquad \text{(II, 1—100')} \\ \omega_{el}\tau_{v} &\gg 1, \end{aligned}$$

reprezintă de fapt expresii particulare ale condiției adiabatice. Într-o accepțiune mai generală, condiția adiabatică se referă și la stările cuantice vibraționale și rotaționale în raport cu mișcarea de translație a nucleelor.

$$\begin{aligned} \omega_{v}\tau_{tr} &\gg 1, \\ \omega_{r}\tau_{tr} &\gg 1. \qquad \text{(II, 1—100'')} \end{aligned}$$

Condiția adiabatică se bazează pe ideea separabilității mișcării electronilor de mișcarea nucleelor, dat fiind caracterul lent al mișcării acestei din urmă corpuscule în raport cu electronii. De altfel, atributul de „adiabatică" a condiției (II, 1—100) se justifică prin denumirea de adiabatice ce se acordă, în mecanică, proceselor lente.

1.9. TRANSFERUL DE ENERGIE CE ÎNSOȚEȘTE CIOCNIREA

În urma ciocnirilor intermoleculare, corpusculele de gaz își pot transfera energia, astfel încît în masa gazoasă să existe un număr de molecule avînd energii superioare unui prag. Acestea sînt așa-numitele molecule active a căror prezență într-un sistem de gaze ce pot interacționa chimic condiționează desfășurarea reacției. În cele ce urmează, vom încerca să familiarizăm pe cititor cu unele aspecte cantitative privind transferul de energie la ciocnire, după S. W. Benson [3].

1.9.1. TRANSFERUL ENERGIEI DE TRANSLAȚIE ÎN ENERGIE DE TRANSLAȚIE

Ciocnirile care au loc cu conservarea energiei totale de translație poartă numele de *ciocniri elastice*. Să considerăm în continuare o ciocnire binară elastică și centrală. Pentru concretizare, vom considera că molecula 1 ciocnește și molecula 2 este ciocnită. Energia cinetică de translație a moleculei 1 înainte de ciocnire, E_c, este egală cu $\frac{m_1 v_1^2}{2}$. Această moleculă transferă,

---

[1] Vol. I, 1, p. 373.

[2] E. E. Nikitin, op. cit., p. 190.

[3] S. W. Benson, "The Foundations of Chemical Kinetics", New York, Toronto, London, 1960, p. 161.

în cursul ciocnirii, energia moleculei 2, astfel încît energia sa cinetică devine după ciocnire $\frac{m_1 v_1'^2}{2}$.

Energia transferată E_c este evident dată de diferența:

$$E_c = \frac{m_1 v_1^2}{2} - \frac{m_1 v_1'^2}{2}. \qquad \text{(II, 1—101)}$$

Transferul de energie α se definește prin raportul $\frac{\Delta E_c}{E_c}$. Ținînd seama de semnificația mărimii E_c și de relația (II, 1—101), urmează că

$$\alpha = 1 - \left(\frac{v_1'}{v_1}\right)^2. \qquad \text{(II, 1—102)}$$

Pentru calculul vitezei v_1', ne folosim de legile de conservare a energiei (II, 1—4) și impulsului (II, 1—3), scrise sub formele

$$m_1 (v_1^2 - v_1'^2) = m_2 (v_2'^2 - v_2^2), \qquad \text{(II, 1—103)}$$

$$m_1 (v_1 - v_1') = m_2 (v_2' - v_2). \qquad \text{(II, 1—104)}$$

Prin împărțirea acestor două expresii rezultă:

$$v_1 + v_1' = v_2 + v_2'. \qquad \text{(II, 1—105)}$$

Înmulțind această ultimă relație cu m_2 și scăzînd rezultatul din (II, 1—104), se obține:

$$v_1' = \frac{2m_2 v_2 - v_1 (m_1 - m_2)}{m_1 + m_2}. \qquad \text{(II, 1—106)}$$

Expresia (II, 1—102) a transferului energiei de translație, cu viteza v_1' dată de (II, 1—106), devine:

$$\alpha = \frac{4m_1 m_2 \left(1 - \frac{v_2}{v_1}\right)\left(1 + \frac{m_2}{m_1}\frac{v_2}{v_1}\right)}{(m_1 + m_2)^2}, \qquad \text{(II, 1—107)}$$

Introducînd notația:

$$\theta = \frac{m_2}{m_1}, \qquad \text{(II, 1—108)}$$

expresia precedentă devine:

$$\alpha = \frac{4\theta \left(1 - \frac{v_2}{v_1}\right)\left(1 + \theta \frac{v_2}{v_1}\right)}{(1 + \theta)^2}. \qquad \text{(II, 1—109)}$$

Dacă se presupune că particula ciocnită se găsea inițial în repaus, ($v_2 = 0$), atunci:

$$\alpha = \frac{4\theta}{(1 + \theta)^2}. \qquad \text{(II, 1—110)}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Valoarea maximă a funcției $\alpha(\theta)$, (II, 1—110) corespunde la $\theta = 1$. Cu alte cuvinte, pentru $m_1 = m_2$, întreaga energie cinetică a corpusculei 1 se transferă corpusculei 2. Dacă $m_1 \ll m_2$, expresia (II, 1—110) ia forma simplă :

$$\alpha = \frac{4m_1}{m_2}. \qquad \text{(II, 1—111)}$$

În cazul ciocnirii dintre un electron (particula 1) și o moleculă de hidrogen, ultima expresie conduce la următoarea valoare a transferului de energie [1].

$$\alpha = 4\ \frac{1}{2 \times 1849} \simeq 0{,}001.$$

1.9.2. TRANSFERUL DE ENERGIE ÎN CIOCNIRILE NEELASTICE

Ciocnirile în decursul cărora energia totală de translație nu se conservă, ci se transformă în energie de rotație, vibrație, sau chiar electronică, poartă numele de *ciocniri neelastice*. Să analizăm în continuare posibilitățile transferului de energie pentru astfel de ciocniri.

Modelul moleculelor asimilabile cu sfere rigide nctede nu poate să redea ciocnirile neelastice. Mici modificări ale acestuia determină însă compatibilitatea sa cu rotația și vibrația indusă de ciocniri. Într-adevăr, introducînd un coeficient de rugozitate, a_r, $(0 \leqslant a_r \leqslant 1)$ ce redă forța tangențială apărută la ciocnirea a două corpuscule, rotația devine posibilă. De asemenea, pentru a putea lua în considerare transformarea energiei de translație în energie de vibrație, se introduce ipoteza că o corpusculă, asimilabilă cu o sferă rigidă, poate să încerce, în urma ciocnirii, mici oscilații de-a lungul unei axe fixe.

Un alt model, ceva mai realist, care redă posibilitatea transformării energiei de translație în energie de rotație sau vibrație, este reprezentat de un sistem format dintr-o moleculă monoatomică asimilabilă cu o sferă rigidă ce ciocnește o moleculă biatomică AB, constituită din atomi asimilabili cu sfere rigide avînd masele m_A și m_B, separați prin distanța de echilibru $\sigma_{AB} = \frac{\sigma_A + \sigma_B}{2}$ (figura II—7). Din figură se vede că σ_A și σ_B reprezintă diametrele sferelor rigide cu care se asimilează atomii A și, respectiv, B [2]. Forța care se exercită între cor-

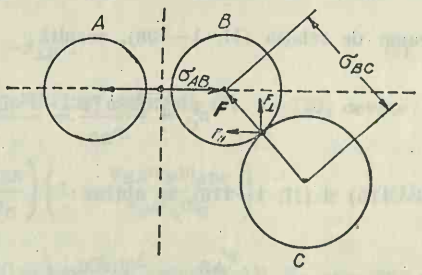


Fig. II—7. — Schița ciocnirii dintre o moleculă monoatomică asimilabilă cu o sferă rigidă și o moleculă biatomică constituită din atomi asimilabili cu sfere rigide.

pusculele B și C — apărută în momentul ciocnirii — poate fi descompusă după două direcții : una paralelă pe linia centrelor și alta perpendiculară pe această linie. Fie $F_{\parallel}$ și $F_{\perp}$, aceste componente ce sînt responsabile de vibrația și, respectiv, rotația moleculei AB.

---

[1] G. M. Pancenkov, V. P. Lebedev, „Himiceskaia Kinetika i Kataliz", Moskva, 1961, p. 94.

[2] După cum se vede din figura II—7 molecula AB este considerată homonucleară, diferența dintre cei doi atomi constînd în faptul că doar unul dintre ei vine în contact cu atomul C care ciocnește.

Cu ajutorul formulei (II, 1—109) se poate calcula fracția din energia cinetică de translație ce se transferă de la atomul C la atomul B. Transferul de energie depinde de masele corpurilor B și C care ajung în contact. Din energia de translație, numai o parte este transferată neelastic. Să analizăm în continuare acest transfer de energie pentru cîteva cazuri relativ simple.

1.9.2.1. Transferul energiei de translație în energie de vibrație. O variantă simplă a situației redate în figura II—7 este cea a unei ciocniri în care centrele atomului C liber și atomilor A și B în molecula AB se găsesc pe aceeași dreaptă (fig. II—8). Evident, în asemenea condiții,

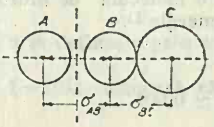


Fig. II—8. — Schema ciocnirii dintre un atom și o moleculă biatomică de-a lungul liniei centrelor.

transferul energiei de translație în energie de rotație este imposibil. Particularizarea formulei (II, 1—109), pentru acest caz, conduce la expresia :

$$\frac{\Delta E_C}{E_C} = \frac{4\theta_B}{(1+\theta_B)^2}\left(1-\frac{v_B}{v_C}\right)\left(1+\theta_B\frac{v_B}{v_C}\right). \qquad \text{(II, 1—112)}$$

în care

$$\theta_B = \frac{m_B}{m_C}. \qquad \text{(II, 1—113)}$$

Pe baza legii conservării impulsului,

$$m_{AB}(v'_{AB} - v_{AB}) = m_C(v_C - v'_C), \qquad \text{(II, 1—114)}$$

se obține :

$$v'_{AB} = \frac{m_C}{m_{AB}}(v_C - v'_C) + v_{AB}. \qquad \text{(II, 1—115)}$$

Ținînd seama de relația (II, 1—106), rezultă :

$$v'_C = \frac{2m_B v_B}{m_{BC}} + \frac{(m_C - m_B)v_C}{m_{BC}}. \qquad \text{(II, 1—116)}$$

Din (II, 1—115) și (II, 1—116), se obține :

$$\frac{v'_{AB}}{v_C} = \frac{2m_B m_C}{m_{AB}m_{BC}}\left(1-\frac{v_B}{v_C}\right) + \frac{v_{AB}}{v_C}. \qquad \text{(II, 1—117)}$$

Evident, fracția din energia atomului C ce se transformă în energie de vibrație, $\frac{\Delta E_v}{E_C}$, este egală cu diferența :

$$\frac{\Delta E_v}{E_C} = \frac{\Delta E_C}{E_C} - \frac{1}{2}\frac{m_{AB}}{E_C}(v'^2_{AB} - v^2_{AB}). \qquad \text{(II, 1—118)}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Ținînd seama de relația (II, 1—112) și avînd în vedere că $E_C = \frac{m_C v_C^2}{2}$, expresia (II, 1—118) devine:

$$\frac{\Delta E_v}{E_C} = \frac{4\frac{m_B}{m_C}}{\left(1+\frac{m_B}{m_C}\right)^2}\left(1-\frac{v_B}{v_C}\right)\left(1+\frac{m_B}{m_C}\frac{v_B}{v_C}\right) - \frac{m_{AB}}{m_C}\left[\left(\frac{v'_{AB}}{v_C}\right)^2 - \left(\frac{v_{AB}}{v_C}\right)^2\right] \quad \text{(II, 1—119)}$$

sau, avînd în vedere că viteza moleculei AB după ciocnire, v'_{AB}, este dată de relația (II, 1—115), după efectuarea calculelor de detaliu, rezultă:

$$\frac{\Delta E_v}{E_C} = \frac{4m_A m_B m_C}{m_{BC}^2 m_{AB}}\left(1-\frac{v_B}{v_C}\right)\left(1+\frac{v_B}{v_C}\frac{m_{ABC}m_B}{m_A m_C} - \frac{v_{AB}}{v_C}\frac{m_{BC}m_{AB}}{m_A m_C}\right). \quad \text{(II, 1—120)}$$

Introducînd viteza relativă a atomului B în raport cu centrul de masă al moleculei AB, v_{BR}, rezultă relația evidentă:

$$v_B = v_{AB} + v_{BR}. \quad \text{(II, 1—121)}$$

Ținînd seama de relația (II, 1—121), parantezele din expresia (II, 1—120) se transformă după cum urmează:

$$1-\frac{v_B}{v_C} = \frac{v_R}{v_C}\left(1-\frac{v_{BR}}{v_R}\right), \quad \text{(II, 1—122)}$$

$$1+\frac{v_B}{v_C}\frac{m_{ABC}m_B}{m_A m_C} - \frac{v_{AB}}{v_C}\frac{m_{BC}m_{AB}}{m_A m_C} = \frac{v_R}{v_C}\left(1+\frac{v_{BR}}{v_R}\frac{m_B m_{ABC}}{m_A m_C}\right), \quad \text{(II, 1—123)}$$

expresii în care v_R reprezintă viteza relativă a atomului C în raport cu centrul de masă al moleculei AB

$$v_R = v_C - v_{AB}. \quad \text{(II, 1—124)}$$

Avînd în vedere relațiile (II, 1—122) și (II, 1—123), expresia (II, 1—120) devine:

$$\frac{\Delta E_v}{E_C} = \frac{4m_A m_B m_C}{m_{BC}^2 m_{AB}}\left(\frac{v_R}{v_C}\right)^2\left(1-\frac{v_{BR}}{v_R}\right)\left(1+\frac{v_{BR}m_B m_{ABC}}{v_R m_A m_C}\right). \quad \text{(II, 1—125)}$$

Energia cinetică relativă a atomului C în raport cu molecula AB, E_R, este dată de relația evidentă:

$$E_R = \frac{1}{2}\mu v_R^2, \quad \text{(II,1—126)}$$

în care masa redusă μ se calculează cu ajutorul formulei:

$$\mu = \frac{m_{AB}m_C}{m_{AB}+m_C}. \quad \text{(II, 1—127)}$$

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Energia totală de translație, E_T, poate fi tratată ca o sumă dintre energia cinetică a centrului de masă a întregului sistem, E_G, și energia cinetică relativă a atomului C în raport cu molecula AB:

$$E_T = E_G + E_R, \tag{II, 1—128}$$

în care

$$E_G = \frac{1}{2} m_{ABC} v_G^2 \tag{II, 1—129}$$

$$v_G = \frac{m_C v_C + m_{AB} v_{AB}}{m_{ABC}} \tag{II, 1—130}$$

și

$$E_T = \frac{1}{2} m_C v_C^2 + \frac{1}{2} m_{AB} v_{AB}^2 . \tag{II, 1—131}$$

Dat fiind că momentul total al sistemului, $m_{ABC} v_G$, este constant, urmează că energia E_G este constantă, așa încît numai energia E_R poate să se transforme în energie de vibrație. Din relațiile (II, 1—125) și (II, 1—126) se obține următoarea expresie pentru transferul energiei de vibrație. $\frac{\Delta E_v}{E_R}$.

$$\frac{\Delta E_v}{E_R} = \frac{4 m_A m_B m_C m_{ABC}}{m_{AB}^2 m_{BC}^2} \left[1 - \left(\frac{v_{BR}}{v_R} \right)^2 \frac{m_{ABC} m_B}{m_A m_C} + \frac{v_{BR}}{v_R} \left(\frac{m_{ABC} m_B}{m_A m_C} - 1 \right) \right]. \tag{II, 1—132}$$

Viteza relativă a sistemului format din atomii B și C poate fi pusă, pe baza relațiilor (II, 1—121) și (II, 1—124), sub forma:

$$v_C - v_B = v_C - v_{AB} - v_{BR} = v_R - v_{BR}. \tag{II, 1—133}$$

Pe de altă parte, analizînd expresia (II, 1—132), se vede că termenul al doilea din paranteză își conservă semnul independent de semnul vitezei relative, v_{BR}. Dacă este satisfăcută inegalitatea:

$$\frac{m_{ABC} m_B}{m_A m_C} > 1,$$

al treilea termen din paranteză va fi pozitiv—dacă v_{BR} și v_R au același semn, și negativ — în caz contrar.

Pe baza relației (II, 1—132), rezultă că dacă vitezele v_{BR} și v_R au același semn, viteza relativă a atomului C în raport cu atomul B este inferioară vitezei relative a atomului C în raport cu molecula AB, adică molecula AB se contractă la apropierea atomului C. În asemenea condiții, potrivit formulei (II, 1—132), energia de vibrație a moleculei AB crește în urma ciocnirii cu atomul C. În caz contrar, dacă atomul C se apropie de molecula AB în timp ce distanța dintre atomii A și B crește, ciocnirea are drept consecință dezexcitarea vibrațională a moleculei AB.

Modelul sferelor rigide presupune că ciocnirea are loc instantaneu. Un model mai realist al transferului energiei de vibrație trebuie să țină seama de faptul că ciocnirea se produce într-un anumit interval de timp care, în general, depășește perioada de vibrație. În asemenea condiții, interesează o medie pe mai multe perioade a expresiei (II, 1—132). Fie $\overline{\frac{\Delta E_v}{E_R}}$, media căutată a transferului energiei de vibrație. Pentru evaluarea acesteia, se observă că valoarea

medie a vitezei v_{BR}, definită anterior, este nulă ($\overline{v_{BR}} = 0$). Pe de altă parte, legea conservării momentului cantității de mișcare în cazul oscilatorului neperturbat, $m_A v_{AR} + m_B v_{BR} = 0$, conduce la expresia :

$$m_B^2 \overline{v_{BR}^2} = m_A^2 \overline{v_{AR}^2} . \qquad \text{(II, 1—134)}$$

Energia cinetică mijlocie a oscilatorului molecular, E_K, este dată de relația evidentă :

$$E_K = \frac{1}{2} \left| m_A \overline{v_{AR}^2} + m_B \overline{v_{BR}^2} \right| \qquad \text{(II, 1—135)}$$

sau, ținînd seama de (II, 1—134),

$$E_K = \frac{1}{2} m_B \overline{v_{BR}^2} \frac{m_{AB}}{m_A} . \qquad \text{(II, 1—136)}$$

Cum energia cinetică mijlocie a oscilatorului este egală cu jumătate din energia sa totală mijlocie, măsurată față de starea fundamentală $\overline{E}_0$, urmează că :

$$\overline{v_{BR}^2} = \frac{\overline{E}_0 m_A}{m_{AB} m_B} . \qquad \text{(II, 1—137)}$$

Avînd în vedere cele arătate, din relația (II, 1—132) se obține :

$$\frac{\Delta E_v}{\omega_R} = \frac{4 m_A m_B m_C m_{ABC}}{m_{AB}^2 m_{BC}^2} \left(1 - \frac{\overline{E}_0}{2\overline{E}_R} \right) . \qquad \text{(II, 1—138)}$$

O analiză cuanto-mecanică a transferului de energie ce însoțește ciocnirile neelastice urmează a fi prezentată în volumul II, 2 al acestei lucrări în legătură cu fenomenul de activare a moleculelor.

2. NUMĂRUL DE CIOCNIRI

2.1. DEFINIȚII

Frecvența ciocnirilor sau *indicele de șoc* se definește ca numărul de ciocniri pe care le suferă o moleculă dintr-un gaz unitar sau amestec de gaze în unitatea de timp. O mărime importantă pentru cinetica chimică este numărul de ciocniri binare (care au loc între perechi de molecule) în unitatea de timp pe unitatea de volum, sau, pe scurt, *numărul de ciocniri*. Fie $Z_{1,n}$, frecvența ciocnirilor unei molecule într-un gaz unitar. Numărul de ciocniri în același gaz unitar se calculează cu ajutorul relației evidente :

$$Z_{n,n} = \frac{Z_{1,n} n}{2} . \qquad \text{(II, 2—1)}$$

BCU / CENTRALA UNIVERSITY LIBRARY

Factorul $\frac{1}{2}$ se introduce în rezultat pentru a nu lua de două ori în considerare fiecare moleculă, o dată cînd ciocnește și a doua oară cînd este ciocnită.

2.2. CALCULUL NUMĂRULUI DE CIOCNIRI ȘI AL INDICELUI DE ȘOC

Ne propunem, în continuare, calculul numărului de ciocniri într-un amestec binar de gaze[1]. Pentru concretizare, să presupunem că amestecul conține n_1 molecule pe unitatea de volum din primul gaz, 1, și n_2 molecule pe unitatea de volum din gazul al doilea, 2, moleculele fiind asimilabile cu sfere rigide. Fie c_1 și c_2 vitezele a două molecule din cele două gaze m_1 și m_2, și σ_1 și σ_2 masele moleculelor și, respectiv, diametrele moleculare. În momentul ciocnirii (fig. II—9), distanța σ_{12} dintre centrele moleculelor este egală cu semisuma diametrelor,

$$\sigma_{12} = \frac{\sigma_1 + \sigma_2}{2}. \qquad \text{(II, 2—2)}$$

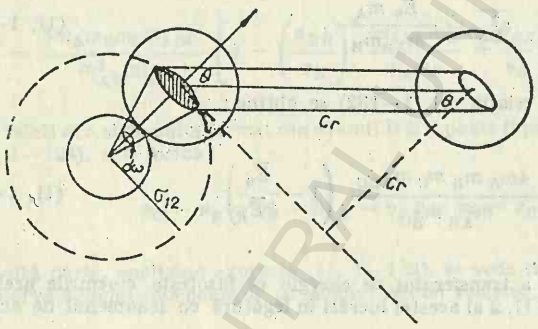


Fig. II—9. — Schiță ilustrativă pentru calculul numărului de ciocniri între molecule asimilabile cu sfere rigide.

Fie $c_r(\alpha, \beta, \gamma)$, viteza relativă de deplasare a moleculelor gazului 2 față de moleculele gazului 1. Evident,

$$c_r(\alpha, \beta, \gamma) = c_2(u_2, v_2, w_2) - c_1(u_1, v_1, w_1), \qquad \text{(II, 2—3)}$$

în care (u_1, v_1, w_1) și (u_2, v_2, w_2) reprezintă componentele vitezelor c_1 și c_2 pe cele trei direcții ale unui sistem de axe rectangulare.

Să calculăm, pentru început, numărul de ciocniri al unei molecule din gazul 1 în intervalul de timp elementar dt cu moleculele gazului 2, avînd componentele vitezelor cuprinse respectiv între u_2 și $u_2 + du_2$, v_2 și $v_2 + dv_2$, w_2 și $w_2 + dw_2$, astfel încît în momentul ciocnirii linia centrelor să se găsească în interiorul unghiului solid $d\omega$. Moleculele din gazul 2 care ciocnesc o moleculă din gazul 1, în condițiile date, se găsesc în cilindrul ce are ca generatoare segmentul $c_r\, dt$ și suprafața bazei egală cu $\sigma_{12}^2\, d\omega$.

[1] J. R. Partington, op. cit., p. 285.

Volumul acestui cilindru este egal cu $\sigma_{12}^2\, d\omega\, c_r\, dt \cos\vartheta$ (fig. II—9). Prin înmulțirea numărului de molecule de viteză c_2 din gazul 2 cu acest volum, se obține chiar numărul de ciocniri pe care ni l-am propus a calcula. Ținînd seama de repartiția maxwelliană a vitezelor, numărul de molecule pe unitatea de volum din gazul 2 care satisface condiția dată, este egal cu :

$$\frac{n_2\, m_2^{3/2}}{(2\pi kT)^{3/2}}\, e^{-\frac{m_2(u_2^2+v_2^2+w_2^2)}{2kT}}\, du_2\, dv_2\, dw_2\,.$$

Prin urmare, numărul căutat de ciocniri al unei molecule din gazul 1 în intervalul de timp dt din partea moleculelor gazului 2, cu componentele vitezelor cuprinse între u_2 și u_2+du_2, v_2 și v_2+dv_2, w_2 și w_2+dw_2, astfel încît în momentul ciocnirii linia centrelor să se găsească în interiorul unghiului solid $d\omega$, va fi dat de expresia :

$$\frac{n_2\, m_2^{3/2}}{(2\pi kT)^{3/2}}\, e^{-\frac{m_2(u_2^2+v_2^2+w_2^2)}{2kT}}\, \sigma_{12}^2\, c_r \cos\vartheta\, d\omega\, dt\, du_2\, dv_2\, dw_2\,.$$

Numărul de ciocniri pe unitatea de volum între moleculele gazului 1, avînd componentele vitezelor cuprinse respectiv între u_1 și u_1+du_1, v_1 și v_1+dv_1, w_1 și w_1+dw_1, și moleculele gazului 2 avînd componentele vitezelor cuprinse respectiv între u_2 și u_2+du_2, v_2 și v_2+dv_2, w_2 și w_2+dw_2 în intervalul de timp dt, astfel încît, în momentul ciocnirii, linia centrelor să se găsească în interiorul unghiului solid $d\omega$, rezultă din expresia precedentă prin înmulțire cu :

$$\frac{n_1\, m_1^{3/2}}{(2\pi kT)^{3/2}}\, e^{-\frac{m_1(u_1^2+v_1^2+w_1^2)}{2kT}}\, du_1\, dv_1\, dw_1\,,$$

care reprezintă numărul de molecule din gazul 1 pe unitatea de volum, avînd componentele vitezelor cuprinse respectiv între u_1 și u_1+du_1, v_1 și v_1+dv_1, w_1 și w_1+dw_1. Acest număr particular de ciocniri are deci forma :

$$n_1 n_2 \frac{(m_1 m_2)^{3/2}}{(4\pi^2 k^2 T^2)^{3/2}}\, e^{-\frac{m_1(u_1^2+v_1^2+w_1^2)+m_2(u_2^2+v_2^2+w_2^2)}{2kT}} \cdot \sigma_{12}^2 c_r \cos\vartheta\, d\omega dt du_1 dv_1 dw_1 du_2 dv_2 dw_2$$

Numărul total de ciocniri în unitatea de timp și pe unitatea de volum va rezulta din această expresie prin eliminarea treptată a restricțiilor referitoare la intervalul de timp dt, unghiul solid $d\omega$ și intervalele $du_1\, dv_1\, dw_1$, $du_2\, dv_2\, dw_2$, de variație a componentelor vitezelor. Întrucît ne interesează numărul de ciocniri în unitatea de timp, $dt = 1$. Restricția referitoare la unghiul solid poate fi transpusă într-o restricție referitoare la unghiurile

ϑ şi φ, ţinînd seama că, prin definiţie,

$$d\omega = \sin\vartheta \, d\vartheta \, d\varphi. \qquad (II, 2-4)$$

Aceasta poate fi eliminată prin integrare în raport cu ϑ şi φ în expresia particulară a numărului de ciocniri :

$$\int_0^{\frac{\pi}{2}} \sin\vartheta \cos\vartheta \, d\vartheta \int_0^{2\pi} d\varphi = \pi.$$

În urma eliminării restricţiilor referitoare la timp şi unghiuri, se obţine o expresie ceva mai generală a numărului de ciocniri între moleculele gazului 1 şi moleculele gazului 2, în unitatea de timp pe unitatea de volum, moleculele gazului 1 avînd componentele vitezei cuprinse respectiv între u_1 şi $u_1 + du_1$, v_1 şi $v_1 + dv_1$, w_1 şi $w_1 + dw_1$, iar moleculele gazului 2 avînd componentele vitezei cuprinse respectiv între u_2 şi $u_2 + du_2$, v_2 şi $v_2 + dv_2$, w_2 şi $w_2 + dw_2$, avînd forma :

$$\pi n_1 n_2 \left(\frac{m_1 m_2}{4\pi^2 k^2 T^2} \right)^{3/2} e^{-\frac{m_1(u_1^2 + v_1^2 + w_1^2) + m_2(u_2^2 + v_2^2 + w_2^2)}{2kT}} \sigma_{12}^2 c_r \, du_1 dv_1 dw_1 du_2 dv_2 dw_2.$$

Pentru a elimina restricţiile referitoare la componentele vitezelor, este avantajos să se treacă de la vitezele moleculelor individuale c_1 şi c_2, la viteza centrului de masă al sistemului format din cele două tipuri de molecule c (u, v, w) şi viteza relativă c_r (α, β, γ). Componentele vitezei c se definesc după cum urmează :

$$\left.\begin{aligned} u &= \frac{m_1 u_1 + m_2 u_2}{m_1 + m_2} \\ v &= \frac{m_1 v_1 + m_2 v_2}{m_1 + m_2} \\ w &= \frac{m_1 w_1 + m_2 w_2}{m_1 + m_2} \end{aligned}\right\} . \qquad (II, 2-5)$$

Corespunzător, componentele vitezei relative c_r, avînd în vedere relaţia (II, 2—3), au forma :

$$\left.\begin{aligned} \alpha &= u_2 - u_1 , \\ \beta &= v_2 - v_1 , \\ \gamma &= w_2 - w_1 . \end{aligned}\right. \qquad (II, 2-6)$$

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Evident,

$$c^2 = u^2 + v^2 + w^2 \qquad \text{(II, 2—7)}$$

sau, ţinînd seama de (II, 2—5),

$$c^2 = \frac{m_1^2(u_1^2 + v_1^2 + w_1^2)}{(m_1 + m_2)^2} + \frac{m_2^2(u_2^2 + v_2^2 + w_2^2)}{(m_1 + m_2)^2} +$$

$$+ \frac{2m_1m_2}{(m_1 + m_2)^2} \cdot (u_1u_2 + v_1v_2 + w_1w_2) \qquad \text{(II, 2—8)}$$

În mod analog,

$$c_r^2 = \alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2, \qquad \text{(II, 2—9)}$$

expresie care, avînd în vedere relaţiile (II, 2—6), ia forma:

$$c_r^2 = (u_1^2 + v_1^2 + w_1^2) + (u_2^2 + v_2^2 + w_2^2) - 2(u_1u_2 + v_1v_2 + w_1w_2). \qquad \text{(II, 2—10)}$$

Multiplicarea expresiei (II, 2—10) cu $\frac{m_1m_2}{(m_1 + m_2)^2}$ şi adunarea rezultatului cu expresia (II, 2—8) conduce la relaţia:

$$c^2 + \frac{m_1m_2}{(m_1 + m_2)^2} c_r^2 = \frac{m_1}{m_1 + m_2} (u_1^2 + v_1^2 + w_1^2) + \frac{m_2}{m_1 + m_2} (u_2^2 + v_2^2 + w_2^2) \qquad \text{(II, 2—11)}$$

sau

$$(m_1 + m_2)c^2 + \mu c_r^2 = m_1 (u_1^2 + v_1^2 + w_1^2) + m_2(u_2^2 + v_2^2 + w_2^2). \qquad \text{(II, 2—12)}$$

Relaţia (II, 2—12) permite transformarea exponentului din ultima expresie particulară a numărului de ciocniri, trecînd de la vechile variabile c_1 şi c_2 la noile variabile c şi c_r. În continuare, ne propunem să găsim o relaţie similară de transformare şi pentru produsul $du_1\, dv_1\, dw_1\, du_2\, dv_2\, dw_2$. Să considerăm deocamdată produsul $du_1 du_2$. Pe baza relaţiilor (II, 2—5) şi (II, 2—6), rezultă:

$$\left.\begin{aligned} du &= \frac{m_1}{m_1 + m_2}\, du_1 + \frac{m_2}{m_1 + m_2}\, du_2 \\ d\alpha &= -du_1 + du_2 \end{aligned}\right\}. \qquad \text{(II, 2—13)}$$

Rezolvînd acest sistem în raport cu du_1 şi du_2, se obţine:

$$\left.\begin{aligned} du_1 &= du - \frac{m_2}{m_1 + m_2}\, d\alpha \\ du_2 &= du + \frac{m_1}{m_1 + m_2}\, d\alpha \end{aligned}\right\}. \qquad \text{(II, 2—14)}$$

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Produsul $du_1\,du_2$ poate fi exprimat în funcție de produsul $du\,d\alpha$ cu ajutorul următoarei relații de transformare (Apendice VI):

$$du_1\,du_2 = \frac{\partial(u_1, u_2)}{\partial(u,\alpha)}\,du\,d\alpha, \qquad \text{(II, 2—15)}$$

în care

$$\frac{\partial(u_1, u_2)}{\partial(u, \alpha)} = \begin{vmatrix} \dfrac{\partial u_1}{\partial u} & \dfrac{\partial u_2}{\partial u} \\ \dfrac{\partial u_1}{\partial \alpha} & \dfrac{\partial u_2}{\partial \alpha} \end{vmatrix}. \qquad \text{(II, 2—16)}$$

Avînd în vedere relațiile (II, 2—14), rezultă:

$$du_1 du_2 = \begin{vmatrix} 1 & 1 \\ -\dfrac{m_2}{m_1 + m_2} & \dfrac{m_1}{m_1 + m_2} \end{vmatrix} du\,d\alpha = du\,d\alpha \qquad \text{(II, 2—17)}$$

În mod analog:

$$dv_1\,dv_2 = dv\,d\beta, \qquad \text{(II, 2—18)}$$

$$dw_1\,dw_2 = dw\,d\gamma. \qquad \text{(II, 2—19)}$$

Ținînd seama de relațiile (II, 2—12), (II, 2—17), (II, 2—18) și (II, 2—19), ultima expresie particulară a numărului de ciocniri devine:

$$\pi\, n_1 n_2 \left(\frac{m_1 m_2}{4\pi^2 k^2 T^2}\right)^{3/2} e^{-\frac{(m_1+m_2)c^2+\mu c_r^2}{2kT}} \sigma_{12}^2 c_r\,du\,dv\,dw\,d\alpha\,d\beta\,d\gamma,$$

care, integrată, conduce chiar la expresia căutată a numărului de ciocniri $Z_{n_1 n_2}$:

$$Z_{n_1 n_2} = \pi n_1 n_2 \left(\frac{m_1 m_2}{4\pi^2 k^2 T^2}\right)^{3/2} \sigma_{12}^2 \iiint_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{(m_1+m_2)c^2}{2kT}}\,du\,dv\,dw \cdot$$

$$\cdot \iiint_{-\infty}^{+\infty} c_r\, e^{-\frac{\mu c_r^2}{2kT}}\,d\alpha\,d\beta\,d\gamma. \qquad \text{(II, 2—20)}$$

Operînd mai întîi integrarea în raport cu componentele vitezei centrului de masă,

BCU IAȘI / CENTRALE UNIVERSITY LIBRARY

$$\iiint_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{(m_1+m_2)c^2}{2kT}} du\, dv\, dw = \int_0^{\infty} c^2 e^{-\frac{(m_1+m_2)c^2}{2kT}} dc \int_0^{\pi} \sin\vartheta\, d\vartheta \int_0^{2\pi} d\varphi =$$

$$= \frac{\sqrt{\pi}}{4}\left(\frac{2kT}{m_1+m_2}\right)^{3/2} \qquad \text{(II 2—21)}$$

și integrînd apoi în raport cu componentele vitezei relative, se obține :

$$\iiint_{-\infty}^{+\infty} c_r e^{-\frac{\mu c_r^2}{2kT}} d\alpha\, d\beta\, d\gamma = \int_0^{\infty} c_r^3 e^{-\frac{\mu c_r^2}{2kT}} dc_r \int_0^{\pi} \sin\vartheta'\, d\vartheta' \int_0^{2\pi} d\varphi' =$$

$$= \frac{1}{2}\left(\frac{2kT}{\mu}\right)^2 . \qquad \text{(II, 2—22)}$$

Ținînd seama de rezultatele (II, 2—21) și (II, 2—22), relația (II, 2—20) ia forma :

$$Z_{n_1,n_2} = \sigma_{12}^2 \left[8\pi kT\left(\frac{1}{m_1}+\frac{1}{m_2}\right)\right]^{1/2} n_1 n_2 . \qquad \text{(II, 2—23)}$$

Alte forme sub care poate fi pusă expresia (II, 2—23) și care rezultă din aceasta prin transformări simple, sînt :

$$Z_{n_1,n_2} = \sigma_{12}^2 \left[8\pi RT\left(\frac{1}{M_1}+\frac{1}{M_2}\right)\right]^{1/2} n_1 n_2 , \qquad \text{(II, 2—24)}$$

$$Z_{n_1,n_2} = \pi\sigma_{12}^2 \left(\frac{8RT}{\pi M_1}+\frac{8RT}{\pi M_2}\right)^{1/2} n_1 n_2 , \qquad \text{(II, 2—25)}$$

$$Z_{n_1,n_2} = \pi\sigma_{12}^2 (\bar{c}_1^2+\bar{c}_2^2)^{1/2} n_1 n_2 . \qquad \text{(II, 2—26)}$$

Dacă în oricare expresie a numărului de ciocniri, Z_{n_1,n_2}, se pune $n_1 = 1$, rezultă corespunzător expresii pentru indicele de șoc Z_{1,n_2} al unei molecule din gazul 1 în raport cu moleculele gazului 2.

Așa, de exemplu, din (II, 2—26) se obține :

$$Z_{1,n_2} = \pi\sigma_{12}^2 (\bar{c}_1^2+\bar{c}_2^2)^{1/2} n_2 . \qquad \text{(II, 2—27)}$$

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Dacă gazul este unitar, $n_1 = n_2 = n$, $\sigma_1 = \sigma_2 = \sigma_{12} = \sigma$, $\bar{c}_1 = \bar{c}_2 = \bar{c}$, aşa încît relaţia (II, 2—27) se particularizează sub forma :

$$Z_{1,n} = \sqrt{2}\pi\,\sigma^2 \bar{c} n. \qquad \text{(II, 2—28)}$$

Expresia (II, 2—28) este cunoscută ca relaţia lui Maxwell[1]. Numărul de ciocniri în unitatea de timp şi pe unitatea de volum, într-un gaz unitar, se obţine din expresia precedentă prin înmulţire cu $\frac{1}{2}n$.

$$Z_{n,n} = \frac{\sqrt{2}}{2}\pi\,\sigma^2\,\bar{c}\,n^2. \qquad \text{(II, 2—29)}$$

Clausius[2] a stabilit următoarea formulă aproximativă pentru calculul indicelui de şoc, fără a lua în considerare distribuţia maxwelliană a vitezelor :

$$Z_{1,n} = \frac{4}{3}\pi\sigma^2\,\bar{c}\,n. \qquad \text{(II, 2—30)}$$

Formula exactă (II, 2—28) şi cea aproximativă (II, 2—30) diferă doar prin valorile factorilor numerici 1,41 şi 1,33 respectiv, aplicarea lor conducînd la rezultate apropiate.

Rezultatele obţinute sînt susceptibile de unele generalizări. Într-adevăr, pentru calculul indicelui de şoc al unei molecule din gazul 1, atît în raport cu propriile molecule, cît şi în raport cu moleculele gazului 2, se utilizează formula :

$$Z_{1(n_1,n_2)} = \sqrt{2}\,\pi\sigma_1^2\,\bar{c}_1\,n_1 + \pi\sigma_{12}^2(\bar{c}_1^2 + \bar{c}_2^2)^{1/2}\,n_2. \qquad \text{(II, 2—31)}$$

Prin generalizarea relaţiei (II, 2—23) se obţine următoarea formulă pentru calculul numărului de ciocniri în unitatea de timp şi pe unitatea de volum, Z, între moleculele distincte ale unui amestec de gaze :

$$Z = \sum_i \sum_j \sigma_{ij}^2 \left[8\pi kT\left(\frac{1}{m_i} + \frac{1}{m_j}\right)\right]^{1/2} n_i\,n_j. \qquad \text{(II, 2—32)}$$

2.3. DRUMUL LIBER MEDIU

O mărime importantă din teoria cinetică a gazelor, legată de indicele de şoc, este drumul liber mediu sau liberul parcurs mijlociu. Acesta se defineşte ca distanţa mijlocie ce separă două ciocniri succesive ale unei molecule. Cum o moleculă dintr-un gaz unitar, în unitatea de timp, par-

[1] J. C. Maxwell, *Phil. Mag.*, **19**. 19 (1860).
[2] R. Clausius, *Ann. Phys.*, **105**, 239 (1858).

curge distanţa mijlocie $\bar{c}$ şi suferă $Z_{1,n}$ ciocniri, urmează că liberul parcurs mijlociu l poate fi calculat cu ajutorul relaţiei:

$$l = \frac{\bar{c}}{Z_{1,n}} \qquad \text{(II, 2—33)}$$

sau, ţinînd seama de relaţia (II, 2—28),

$$l = \frac{1}{\sqrt{2}\pi\,\sigma^2\,n}. \qquad \text{(II, 2—34)}$$

Evident, într-un amestec binar de gaze, liberul parcurs mijlociu al moleculelor din gazul 1, va fi dat de relaţia:

$$l_1 = \frac{\bar{c}_1}{Z_{1(n_1,n_2)}}. \qquad \text{(II, 2—35)}$$

Pentru gaze obişnuite, în condiţii normale, pe baza formulelor stabilite, se obţin următoarele valori estimative pentru indicele de şoc, numărul de ciocniri şi liberul parcurs mijlociu:

$$Z_{1,n} \sim 10^9 - 10^{10}\ \mathrm{s}^{-1},$$

$$Z_{n,n} \sim 10^{28} - 10^{29}\ \mathrm{cm}^{-3}\cdot\mathrm{s}^{-1},$$

$$l \sim 10^{-4} - 10^{-5}\ \mathrm{cm}.$$

Cunoscînd liberul parcurs mijlociu şi viteza medie a moleculelor, se poate calcula intervalul de timp mijlociu, $\bar{\tau}$, dintre două ciocniri ale unei molecule folosind relaţia evidentă:

$$\bar{\tau} = \frac{l}{\bar{c}} \qquad \text{(II, 2—36)}$$

sau,

$$\bar{\tau} = \frac{1}{\sqrt{2}\,\pi\,\sigma^2\,n\,\bar{c}}. \qquad \text{(II, 2—37)}$$

Timpul $\bar{\tau}$ reprezintă inversul indicelui de şoc şi are, în condiţii normale, o valoare de aproximativ 10^{-9} s.

2.4. DURATA UNEI CIOCNIRI[1]

Asimilarea moleculelor cu sfere rigide a permis tratarea ciocnirilor intermoleculare cu ajutorul unui singur parametru, diametrul molecular. Acest model molecular simplu nu este adecvat pentru descrierea reacţiilor chimice. Într-adevăr, chiar şi cele mai rapide reacţii necesită un timp

[1] S. W. Benson, op. cit., p. 155.

BCU IAŞI CENTRALĂ UNIVERSITARĂ LIBRARY

pentru desfășurare, fiind în principiu incompatibile cu modelul sferelor rigide care presupune că ciocnirea este instantanee. Pentru a menține acest model a fost introdus un nou parametru, σ_a — diametrul efectiv de ciocnire chimică, a cărui valoare este superioară valorii diametrului obișnuit de ciocnire σ. Se consideră că ciocnirea începe în momentul cînd centrele celor două molecule (pentru simplificare considerate identice) se apropie pînă la distanța σ_a. După ce moleculele se apropie în continuare și centrele lor ajung la distanța σ, acestea se despart din nou, ciocnirea considerîndu-se terminată cînd distanța dintre centre atinge pentru a doua oară valoarea σ_a. Distanța parcursă în timpul ciocnirii este deci $2(\sigma_a - \sigma)$. Cunoscînd viteza relativă medie c_r a sistemului format din cele două corpuscule ce se ciocnesc, durata ciocnirii $\overset{*}{t}$ va fi dată de relația:

$$\overset{*}{t} = \frac{2(\sigma_a - \sigma)}{c_r} . \qquad \text{(II, 2—38)}$$

Dacă se presupune că distanța $\sigma_a - \sigma$ este aproximativ egală cu 1Å și că $c_r \simeq 4.10^4 \text{cm.s}^{-1}$, se poate aprecia o valoare maximă a duratei ciocnirii $\overset{*}{t} = 5.10^{-13}$ s. Valoarea se apreciază ca maximă dat fiind că, în realitate, viteza relativă este superioară vitezei termice, din cauza interacțiilor moleculare.

2.5. CIOCNIRI TRIPLE

Modelul molecular al sferelor rigide nu poate să redea ciocnirea triplă între corpuscule. Într-adevăr, ciocnirea dintre două molecule fiind considerată instantanee, a treia moleculă nu le poate întîlni împreună, așa încît posibilitatea ciocnirii triple este practic nulă. În paragraful anterior, am prezentat însă un model mai realist, pe baza căruia s-a definit o durată a ciocnirii. Un asemenea model este compatibil cu o probabilitate a ciocnirii triple diferită de zero. Pentru calculul acesteia, Bodenstein a propus o formulă simplă[1]. Asimilînd ciocnirea triplă cu o ciocnire binară între un dublet (două molecule aflate în ciocnire) și o a treia moleculă, probabilitatea unei ciocniri triple poate fi exprimată prin raportul $\frac{Z_3}{Z_2 + Z_3}$, Z_3 fiind numărul ciocnirilor triple iar Z_2 numărul ciocnirilor binare obișnuite în unitatea de timp și pe unitatea de volum. Aceeași probabilitate este dată de raportul dintre distanța favorabilă ciocnirii, diametrul molecular, și distanța posibilă la care se poate găsi a treia moleculă egală cu liberul parcurs mijlociu l.

$$\frac{Z_3}{Z_2 + Z_3} = \frac{\sigma}{l} . \qquad \text{(II, 2—39)}$$

Ținînd seama că $Z_3 < Z_2$, rezultă că, în mod practic,

$$Z_3 \simeq Z_2 \frac{\sigma}{l} . \qquad \text{(II, 2—40)}$$

[1] E. A. Moelwyn-Hughes, „Fiziceskhaia Himia", kniga 1, Moskva, 1962, p. 56.

Dacă se consideră un gaz unitar în condiții normale ($l \simeq 10^{-5}$ cm), ținînd seama că $\sigma \simeq 10^{-8}$ cm, rezultă că $Z_3 \simeq 10^{-3} Z_2$. Din cele arătate, rezultă că ciocnirile triple sînt evenimente mai rare decît ciocnirile obișnuite, binare, între molecule.

În cinetica chimică interesează numărul de ciocniri triple între gaze diferite care pot interacționa chimic ca, de exemplu, în sistemul:

$$O_2 + 2NO \rightarrow 2NO_2$$

și altele similare, reprezentate prin schema generală:

$$A + 2B \rightarrow \text{produși}$$

Ciocnirea triplă poate avea loc în două variante ce trebuie considerate în calcule și anume:

$$A + BB \quad \text{și} \quad B + AB$$

Numărul ciocnirilor triple va fi dat deci de suma:

$$Z_3 = Z_{n_B n_B} \frac{\sigma_A}{l_A} + Z_{n_A n_B} \frac{\sigma_B}{l_B}, \qquad \text{(II, 2—41)}$$

în care:

$$Z_{n_B n_B} = \frac{\sqrt{2}}{2} \pi \sigma_B^2 n_B^2 \bar{c}_B, \qquad \text{(II, 2—42)}$$

$$\frac{\sigma_A}{l_A} = \sqrt{2}\, \pi\, \sigma_A^3\, n_A, \qquad \text{(II, 2—43)}$$

$$Z_{n_B n_B} \frac{\sigma_A}{l_A} = \pi^2\, \sigma_A^3\, \sigma_B^2 \left(\frac{8kT}{\pi m_B}\right)^{1/2} n_A\, n_B^2, \qquad \text{(II, 2—44)}$$

$$Z_{n_A n_B} = \sigma_{AB}^2 \left[8\pi kT \left(\frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B}\right)\right]^{1/2} n_A n_B, \qquad \text{(II, 2—45)}$$

$$\frac{\sigma_B}{l_B} = \sqrt{2}\, \pi\, \sigma_B^3\, n_B, \qquad \text{(II, 2—46)}$$

$$Z_{n_A n_B} \frac{\sigma_B}{l_B} = \sqrt{2}\, \pi \sigma_{AB}^2\, \sigma_B^3 \left[8\pi kT \left(\frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B}\right)\right]^{1/2} n_A\, n_B^2. \qquad \text{(II, 2—47)}$$

Înlocuind aceste rezultate parțiale în (II, 2—41), se obține:

$$Z_3 = \pi \left\{ \sigma_A^3 \sigma_B^2 \left(\frac{8\pi kT}{m_B}\right)^{1/2} + \sqrt{2}\, \sigma_{AB}^2\, \sigma_B^3 \left[8\pi kT \left(\frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B}\right)\right]^{1/2} \right\} n_A n_B^2, \qquad \text{(II, 2—48)}$$

expresie care permite calculul numărului de ciocniri triple de tip A + 2B într-un amestec binar de gaze A și B.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

2.6. PROBABILITATEA CA O MOLECULĂ SĂ PARCURGĂ O ANUMITĂ DISTANȚĂ FĂRĂ CIOCNIRE

După cum s-a arătat, distanța mijlocie care separă două ciocniri succesive ale unei molecule este liberul parcurs mijlociu. Fiind vorba de o distanță medie, rezultă, că, în realitate, moleculele pot să străbată fără a se ciocni distanțe diferite de liberul parcurs mijlociu l. Ne propunem în continuare să calculăm probabilitatea ca o moleculă să parcurgă distanța x fără ciocnire. Fie $f(x)$ această probabilitate. Tratînd parcurgerea de către o moleculă a distanțelor x și dx fără ciocnire ca evenimente independente, probabilitatea ca o moleculă să străbată fără ciocnire distanța $x+dx$, $f(x+dx)$, se va calcula cu ajutorul relației:

$$f(x+dx) = f(x)\left(1 - \frac{dx}{l}\right), \qquad \text{(II, 2—49)}$$

unde $\frac{dx}{l}$ reprezintă probabilitatea ca molecula să se ciocnească pe distanța dx. Pe de altă parte, prin dezvoltarea în serie a funcției $f(x+dx)$ și reținerea primilor doi termeni ai dezvoltării ($dx \ll x$), puterile superioare ale lui dx putînd fi tratate ca infiniți mici de ordin superior, se obține:

$$f(x + dx) = f(x) + f'(x)\,dx. \qquad \text{(II, 2—50)}$$

Comparînd expresiile (II, 2—49) și (II, 2—50), urmează că:

$$-f(x)\frac{dx}{l} = f'(x)\,dx, \qquad \text{(II, 2—51)}$$

sau

$$\frac{f'(x)}{f(x)}\,dx = -\frac{dx}{l}, \qquad \text{(II, 2—52)}$$

de unde, prin integrare, rezultă:

$$\ln f(x) = -\frac{x}{l} + C. \qquad \text{(II, 2—53)}$$

Ținînd seama că pentru $x = 0$, $f(x) = 1$, rezultă că $C = 0$, așa încît:

$$f(x) = e^{-\frac{x}{l}}. \qquad \text{(II, 2—54)}$$

Dacă se notează cu N numărul de molecule ce nu au suferit ciocniri pe distanța x și cu N_0 numărul total de molecule, atunci $f(x) = \frac{N}{N_0}$, iar relația (II, 2—54) devine:

$$\frac{N}{N_0} = e^{-\frac{x}{l}}. \qquad \text{(II, 2—55)}$$

Pe baza formulei (II, 2—55), s-a stabilit că din numărul total de molecule, 37% parcurg distanța l, 14%—distanța $2l$, iar 2% — distanța $4l$, fără ciocnire.

Capitolul III

FENOMENE DE TRANSPORT ÎN GAZE

1. GENERALITĂȚI

Distribuția maxwelliană a vitezelor și rezultatele obținute pe baza acesteia se aplică pentru redarea comportării sistemelor la echilibru. Starea de echilibru se caracterizează prin valori constante ale proprietăților sistemului în toate punctele sale și prin persistența acestora în timp. Astfel, într-un gaz la echilibru, presiunea, temperatura și densitatea au aceleași valori în toată masa acestuia. În cazul amestecurilor de gaze se mai adaugă încă o proprietate constantă caracteristică echilibrului, — compoziția. Persistența în timp a însușirilor, în cazul sistemelor la echilibru, se instituie în mod spontan. Se poate însă realiza și un alt fel de persistență în timp, caracteristică pentru sisteme a căror stare diferă de cea de echilibru. Întreținînd prin intervenții externe, diferențe locale în proprietățile gazului (gradient de viteză, concentrație sau temperatură) se provoacă un transport staționar de impuls, masă și energie. Aceste fenomene, caracterizate prin transportul ordonat al unor mărimi moleculare în sensul descreșterii neuniformităților prezente în sistem, poartă numele de *fenomene de transport*[1]. Dacă neuniformitățile sînt menținute constante în timp prin intervenții externe, se realizează, după cum am arătat, un transport staționar. Dacă însă gradienții nu sînt întreținuți, atunci sistemul tinde către o stare de echilibru. Principalele fenomene de transport sînt viscozitatea sau frecarea internă, conductibilitatea termică și difuzia. Acestea sînt denumite și fenomene de transport directe și sînt caracterizate prin faptul că, la un anumit gradient, corespunde o anumită cantitate dintr-o mărime moleculară care se transportă în unitatea de timp perpendicular pe unitatea de suprafață (flux al mărimii de transport sau densitate de curent).

2. VISCOZITATEA SAU FRECAREA INTERNĂ

Să ne imaginăm un gaz în curgere de-a lungul axei OX a unui sistem rectangular (figura III—1). Să presupunem că peretele recipientului este constituit de planul XOY și să considerăm că gazul în curgere este împărțit în straturi paralele cu planul XOY. Să presupunem stratul corespunzător cotei $z = 0$, aderent la suprafața recipientului și, ca atare, avînd viteza de-a lungul axei OX nulă. Să presupunem de asemenea că stratul corespunzător cotei maxime are viteza de deplasare de-a lungul axei OX egală cu u. Straturile intermediare vor avea viteze ce variază între 0 și u, cu alte

[1] L. Georgescu, în „Teoria cinetico-moleculară a gazelor", București, 1972, p. 218.

cuvinte, de-a lungul axei OZ se instituie un gradient de viteză $\frac{du}{dz}$. Un strat de fluid situat la o anumită valoare a cotei z antrenează în mișcarea sa ordonată de-a lungul axei OX stratul inferior adiacent. Pe de altă parte, stratul inferior tinde să rețină mișcarea primului strat și să-i comunice viteza sa. Apare deci la suprafața dintre straturi o forță de frecare internă îndreptată după tangenta la această suprafață și opusă mișcării ordonate după axa OX. Forța de frecare internă, f_x, ce acționează asupra unei suprafețe egală cu unitatea, se dovedește a fi proporțională cu gradientul de viteză

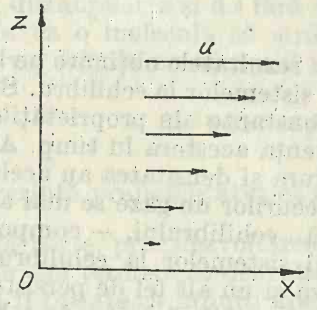


Fig. III—1. — Variația vitezei de curgere a diferitelor straturi paralele de fluid.

$$f_x = -\eta \frac{du}{dz}. \qquad \text{(III, 2—1)}$$

În această expresie, coeficientul de proporționalitate, η, poartă numele de *coeficient de frecare internă*, *coeficient de viscozitate* sau *viscozitate dinamică*. Semnul minus arată că forța se opune mișcării după axa OX. Relația fenomenologică (III, 2—1) este expresia cantitativă a legii lui Newton. Existența unei forțe care acționează la suprafața de separare dintre straturi este echivalentă cu existența unui transport de impuls între acestea. Cu alte cuvinte, mărimea moleculară care se transportă în cazul fenomenului de frecare internă este impulsul mu.

Unitățile în care se exprimă viscozitatea dinamică, η, sînt :

— în sistemul SI, $\frac{\mathrm{N \cdot s}}{\mathrm{m^2}}$

— în sistemul CGS, $\frac{\mathrm{dyn \cdot s}}{\mathrm{cm^2}}$.

Unitatea de viscozitate în sistemul CGS poartă numele de poise. Ținînd seama că $1\mathrm{N} = 10^5\mathrm{dyn}$, urmează că :

$$\frac{1\mathrm{N \cdot s}}{\mathrm{m^2}} = 10 \text{ poise}$$

Dintre metodele experimentale pentru determinarea coeficientului de viscozitate al gazelor, menționăm[1]:

— *metodele de amortizare*, ce se bazează pe amortizarea oscilațiilor unui pendul într-un mediu cu o anumită viscozitate,

— *metodele de deviație*, care se bazează pe măsurarea deviației unui cilindru suspendat într-un mediu cu o anumită viscozitate, provocată de rotirea unui cilindru exterior și concentric cu primul,

— *metoda transpirației*, bazată pe măsurarea vitezei de curgere a gazului printr-un tub capilar.

3. CONDUCTIBILITATEA TERMICĂ

Se cunosc două posibilități de transport al căldurii prin intermediul participării substanței, și anume prin convecție și prin conductibilitate termică. Transferul convectiv de căldură se datorește diferenței dintre valorile densității fluidului în straturile calde și reci. În cele ce urmează, ne vom referi la transferul de căldură prin intermediul conductibilității termice. În acest scop, să considerăm pentru simplificare un transport unidimensional de căldură, de-a lungul axei OZ. Pentru a izola fenomenul de conductibilitate termică și a evita convecția, să ne imaginăm o experiență în care gazul se găsește între două plăci orizontale paralele foarte apropiate între ele, încălzite la două temperaturi diferite. În scopul concretizării, să presupunem că placa superioară are o temperatură mai mare decît placa inferioară. Menținînd diferența de temperatură dintre plăci constantă, se realizează un gradient staționar de temperatură, $\frac{dT}{dz}$, de-a lungul axei OZ. Acest gradient de temperatură generează un flux termic definit prin cantitatea de căldură transportată în unitatea de timp, perpendicular pe unitatea de suprafață, de la peretele cald la peretele rece. Fluxul termic, $\frac{dQ}{dt}$, se dovedește a fi proporțional cu gradientul de temperatură $\frac{dT}{dz}$

$$\frac{dQ}{dt} = -\lambda \frac{dT}{dz}, \qquad \text{(III, 3—1)}$$

expresie în care coeficientul de proporționalitate, λ, poartă numele de *coeficient de conductibilitate termică* sau *conductivitate termică*. Semnul minus arată că transferul termic are loc în sensul descreșterii temperaturii. Relația (III, 3—1) este cunoscută ca legea lui Fourier[2].

Moleculele de gaz în contact cu placa superioară, caracterizate printr-un timp de staționare pe aceasta, capătă o energie cinetică corespunzătoare

---

[1] J. R. Partington, op. cit., p. 876.

[2] În cazul transferului termic nestaționar, relația (III, 3—1) este încă valabilă cu specificarea valorii cotei z și a momentului t, la care se evaluează fluxul termic.

temperaturii plăcii, superioară energiei cinetice a moleculelor din straturile inferioare. Prin ciocnire cu moleculele din straturile inferioare, moleculele desorbite de pe placa superioară transmit o parte din energia lor cinetică moleculelor din straturile inferioare. Pe de altă parte, moleculele din straturile inferioare mai reci intră în straturile superioare cu energii cinetice diferite de energia acestora. Rezultatul net al acestor două fenomene antagoniste este un transport de energie cinetică moleculară de la straturile mai calde la straturile mai reci. Mărimea moleculară care se transportă în cazul conductibilității termice este deci energia cinetică a moleculelor.

Unitățile în care se exprimă conductivitatea termică, λ, sînt :

— în sistemul SI, $\frac{J}{m \cdot s \cdot grad}$,

— în sistemul CGS, $\frac{erg}{cm \cdot s \cdot grad}$.

Uneori conductivitatea termică se exprimă și în $\frac{kcal}{m \cdot h \cdot grad}$.

Dintre metodele experimentale utilizate pentru determinarea coeficientului de conductibilitate termică, menționăm pe cele bazate pe legătura existentă între temperatura unui filament străbătut de curent electric și conductivitatea termică a gazului ce înconjură filamentul[1].

4. DIFUZIA

În două compartimente ale unui recipient, separate printr-un perete mobil, se introduc două gaze diferite la aceeași temperatură și presiune (de exemplu, azot și hidrogen). Îndepărtînd peretele mobil și analizînd după un timp gazele din ambele compartimente, se constată formarea unui amestec omogen, concentrația fiind aceeași în întreg recipientul. Această pătrundere reciprocă a moleculelor celor două gaze, unele în mediul celorlalte, poartă numele de *difuzie mutuală*.

Dacă în locul celor două gaze, în cele două compartimente ale recipientului se introduce același gaz, fenomenul descris mai sus încă are loc. De data aceasta, moleculele aceluiași gaz pătrund dintr-un compartiment într-altul. Fenomenul poartă numele de *autodifuzie*. Pentru a-l pune în evidență pot fi utilizate gaze formate din molecule provenite de la două elemente izotope, introducînd într-unul din compartimente, gazul avînd moleculele marcate cu un izotop radioactiv. În același fel pot fi utilizate gaze formate din molecule orto și para sau din molecule diferite dar de aceeași masă și de același diametru (de exemplu N_2 și CO). Desigur, pentru ca fenomenul de autodifuzie să poată fi pus în evidență, concentrațiile moleculelor marcate și nemarcate din cele două compartimente trebuie să fie dife-

[1] A. Schleiermacher, *Ann. d. Phys.*, (3), 34, 623 (1888).

rite, deci în sistem trebuie să existe un gradient de concentraţie. Sensul autodifuziei va fi evident de la concentraţia mare a moleculelor marcate către concentraţia lor mai mică. Mărimea moleculară care se transportă în cadrul fenomenelor de autodifuzie şi difuzie este masa moleculelor. În calculele ce se desfăşoară pentru descrierea moleculară a fenomenului de autodifuzie, se consideră că mărimea ce se transportă este concentraţia relativă $\frac{n_1}{n}$ a moleculelor marcate, n_1 şi n fiind numărul de molecule marcate şi, respectiv, numărul total de molecule pe unitatea de volum[1].

Dacă printr-un mijloc oarecare, gradientul de concentraţie $\frac{\mathrm{d}n_1}{\mathrm{d}z}$ se menţine constant, se realizează un transport staţionar de masă.

Fluxul de autodifuzie, adică numărul de molecule care se transportă în unitatea de timp perpendicular pe unitatea de suprafaţă, se dovedeşte a fi proporţional cu gradientul de concentraţie:

$$\frac{\mathrm{d}N_1}{\mathrm{d}t} = -D\frac{\mathrm{d}n_1}{\mathrm{d}z}, \qquad \text{(III, 4—1)}$$

în care coeficientul de proporţionalitate D poartă numele de *coeficient de autodifuzie sau autodifuzivitate*. Semnul minus din relaţia (III, 4—1) arată că autodifuzia are loc în sensul descreşterii concentraţiei moleculelor marcate. Relaţia (III, 4—1) este cunoscută ca prima lege a difuziei sau prima lege a lui Fick.

Din prima lege a lui Fick care exprimă variaţia de cantitate în unitatea de timp pe unitatea de suprafaţă, se poate deduce a doua lege a lui Fick, referitoare la variaţia concentraţiei (exprimată prin numărul de molecule pe unitatea de volum) în unitatea de timp, avînd forma:

$$\frac{\mathrm{d}n_1}{\mathrm{d}t} = D\frac{\mathrm{d}^2 n_1}{\mathrm{d}z^2} \qquad \text{(III, 4—2)}$$

Într-adevăr, să considerăm că autodifuzia are loc în sensul pozitiv al axei OZ într-un cilindru de secţiune egală cu 1 cm^2 (fig. III—2). La un moment dat, fluxurile de autodifuzie corespunzătoare cotelor z şi $z+\mathrm{d}z$, potrivit relaţiei (III, 4—1), sînt date de expresiile:

$$\left(\frac{\mathrm{d}N_1}{\mathrm{d}t}\right)_z = -D\frac{\mathrm{d}n_1}{\mathrm{d}z} \qquad \text{(III, 4—3)}$$

$$\left(\frac{\mathrm{d}N_1}{\mathrm{d}t}\right)_{z+\mathrm{d}z} = -D\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}z}\left(n_1 - \frac{\mathrm{d}n_1}{\mathrm{d}z}\mathrm{d}z\right). \qquad \text{(III, 4—4)}$$

Variaţia numărului de molecule marcate în unitatea de timp în volumul $\mathrm{d}z$ (secţiunea fiind egală cu 1 cm^2) rezultă din diferenţa relaţiilor

[1] I. V. Radcenko, „Molekuliarnaia Fizika", Moskva, 1965, p. 80.

(III, 4—4) și (III, 4—3). Corespunzător, variația concentrației moleculelor marcate în unitatea de timp va fi dată de variația numărului de molecule marcate în unitatea de timp, raportată la volumul dz.

$$\frac{dn_1}{dt} = \frac{D\frac{dn_1}{dz} - D\frac{d}{dz}\left(n_1 - \frac{dn_1}{dz}dz\right)}{dz}. \qquad \text{(III, 4—5)}$$

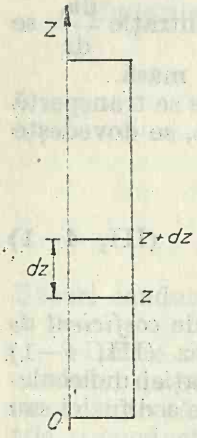


Fig. III — 2. — Schiță pentru demonstrarea relației (III, 4 — 2).

Operînd diferența de la numărătorul membrului drept al relației (III, 4—5) și raportînd rezultatul la dz, se obține expresia (III, 4—2).

Cît privește difuzia mutuală a două gaze i și j, legile lui Fick își păstrează valabilitatea, așa încît vom avea :

$$\frac{dN_i}{dt} = -D_{ij}\frac{dn_i}{dz}; \quad \frac{dN_j}{dt} = -D_{ji}\frac{dn_j}{dz}, \qquad \text{(III, 4—6)}$$

$$\frac{dn_i}{dz} = D_{ij}\frac{d^2n_i}{dz^2}; \quad \frac{dn_j}{dt} = D_{ji}\frac{d^2n_j}{dz^2}, \qquad \text{(III, 4—7)}$$

în care D_{ij} și D_{ji} reprezintă coeficienții de difuzie ai gazului i în j și, respectiv, gazului j în i. Într-o secțiune a recipientului, numărul total de molecule în unitatea de volum n este constant :

$$n = n_i + n_j = \text{const.}, \qquad \text{(III, 4—8)}$$

așa încît

$$\frac{dn_i}{dz} = -\frac{dn_j}{dz}$$

și

$$\frac{d^2n_i}{dz^2} = -\frac{d^2n_j}{dz^2}. \qquad \text{(III, 4—9)}$$

Pe de altă parte, operînd în (III, 4—8) o derivare în raport cu timpul, se găsește :

$$\frac{dn_i}{dt} = -\frac{dn_j}{dt}. \qquad \text{(III, 4—10)}$$

Pe baza relațiilor (III, 4—7), (III, 4—9) și (III, 4—10), rezultă :

$$D_{ij} = D_{ji}.$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Unităţile în care se exprimă coeficientul de difuzie sînt :

— în sistemul SI, $\frac{m^2}{s}$,

— în sistemul CGS, $\frac{cm^2}{s}$.

Determinarea experimentală a coeficientului de difuzie se reduce la determinarea de concentraţii ale gazului ce difuzează în diferite puncte ale sistemului şi la diferite valori ale timpului. Introducînd aceste valori în expresia integrală a legii a doua a lui Fick, $n = n(z, t)$, se poate găsi valoarea coeficientului de difuzie D[1].

5. TEORIA ELEMENTARĂ A FENOMENELOR DE TRANSPORT

Dată fiind similitudinea legilor fenomenologice caracteristice fenomenelor de transport, (III, 2—1), (III, 3—1) şi (III, 4—1), urmează că acestea pot fi încadrate într-o teorie generală. Vom prezenta în cele ce urmează o versiune elementară a acestei teorii. În acest scop, vom introduce următoarele ipoteze simplificatoare[2] :

— moleculele sînt asimilabile cu sfere rigide;

— transportul mărimilor moleculare se realizează prin intermediul unor stări ale sistemului ce reprezintă mici perturbaţii ale stării de echilibru, aşa încît legea distribuţiei maxwelliene a vitezelor este încă aplicabilă;

— toate moleculele se mişcă paralel cu una din axele unui sistem rectangular, astfel încît o treime din numărul lor total se mişcă paralel cu o anumită direcţie şi, evident, o şesime se deplasează într-un anumit sens.

Să considerăm un gaz unitar în care se instituie de-a lungul axei OZ un gradient $\frac{dG}{dz}$ al mărimii moleculare ce se transportă, G. Fie Γ, cantitatea din mărimea G care se transportă în unitatea de timp pe unitatea de suprafaţă, adică fluxul mărimii G. Să detaşăm din masa gazoasă trei straturi paralele cu planul XOY, separate printr-o distanţă egală cu un liber parcurs mijlociu (fig. III—3). În urma ciocnirilor, moleculele din stratul superior şi cel inferior pot să pătrundă în stratul median, transportînd astfel cantităţile $G+l\frac{dG}{dz}$ şi $G-l\frac{dG}{dz}$ din mărimea moleculară a cărei valoare, în planul mijlociu, este egală cu G. Să decupăm din stratul median

---

[1] J. R. Partington, op. cit., p. 904.

[2] J. O. Hirschfelder, Ch. F. Curtiss, R. B. Bird, op. cit., p. 9.

o suprafaţă $ABCD$ egală cu unitatea. Variaţia mărimii moleculare G, transportată de o moleculă în sensul pozitiv al axei OZ, este egală cu diferenţa :

$$G - l\frac{dG}{dz} - \left(G + l\frac{dG}{dz}\right) = -2l\frac{dG}{dz}$$

şi reprezintă în acelaşi timp cantitatea din mărimea G, transportată de o moleculă în stratul median, deoarece în acest strat pătrund atît moleculele din stratul inferior, cît şi cele din stratul superior. Avînd în vedere ultima ipoteză pusă la baza calculului, rezultă că numărul de molecule care pă-

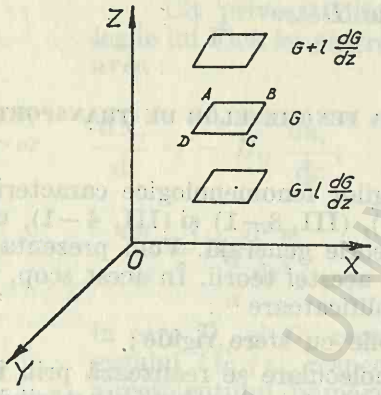


Fig. III—3. — Schiţa explicativă pentru stabilirea formulei generale a fenomenelor de transport.

trund în unitatea de timp prin stratul mijlociu de secţiune egală cu unitatea, este egal cu $\frac{n\bar{c}}{6}$. Cantitatea din mărimea moleculară G transportată în unitatea de timp pe unitatea de suprafaţă (fluxul mărimii G) rezultă prin înmulţirea transportului ce revine unei molecule $-2l\frac{dG}{dz}$, cu numărul moleculelor care trec în unitatea de timp prin unitatea de suprafaţă, $\frac{n\bar{c}}{6}$. Rezultă astfel :

$$\Gamma = -\frac{n\bar{c}l}{3}\frac{dG}{dz}. \qquad \text{(III, 5—1)}$$

Dacă se renunţă la ultima ipoteză simplificatoare şi se utilizează pentru numărul de molecule care, în unitatea de timp, străbat unitatea de suprafaţă, formula (I, 4—14), se obţine relaţia :

$$\Gamma = -\frac{n\bar{c}l}{2}\frac{dG}{dz}. \qquad \text{(III, 5—1')}$$

utilizată de unii autori[1] pentru stabilirea semnificației cinetico-moleculare a coeficienților de transport.

Relația (III, 5—1) reprezintă formula generală a fenomenelor de transport. În scopul stabilirii semnificației cinetico-moleculare a coeficienților de transport, în cele ce urmează vom particulariza formula (III, 5—1) pentru cele trei fenomene de transport ale căror legi fenomenologice au fost prezentate înainte.

6. SEMNIFICAȚIA CINETICO-MOLECULARĂ A COEFICIENTULUI DE VISCOZITATE

După cum am arătat, în cazul fenomenului de viscozitate, mărimea moleculară ce revine transportului unei molecule este impulsul molecular după axa OX, mu.

$$G = mu. \qquad \text{(III, 6—1)}$$

În asemenea condiții, relația (III, 5—1) ia forma particulară:

$$\Gamma = -\frac{n\,\bar{m}\,c\,l}{3}\,\frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}z}. \qquad \text{(III, 6—2)}$$

În cazul fenomenului de viscozitate, mărimea Γ este chiar forța de frecare internă f_x, așa încît din comparația relațiilor (III, 2—1) și (III, 6—2), rezultă:

$$\eta = \frac{nm\bar{c}l}{3}. \qquad \text{(III, 6—3)}$$

S-a găsit în acest fel semnificația cinetico-moleculară a coeficientului de viscozitate. Ținînd seama de relațiile (I, 6—20) și (II, 2—34), expresia (III, 6—3) devine:

$$\eta = \frac{m\left(\frac{8kT}{\pi m}\right)^{1/2}}{3\sqrt{2}\,\pi\sigma^2} = \text{const.}\ T^{1/2} \qquad \text{(III, 6—4)}$$

Potrivit relației (III, 6—4), coeficientul de viscozitate nu depinde de presiune și este direct proporțional cu rădăcina pătrată a temperaturii absolute. Prevederea teoriei referitoare la independența coeficientului de viscozitate de presiune, a fost verificată experimental (tabloul III—1)[2] pentru intervale relativ largi de presiune.

---

[1] E. A. Moelwyn-Hughes, op. cit., p. 57.

[2] J. R. Partington, op. cit., p. 852.

TABLOUL III—1

Viscozităţile relative ale aerului la 15°C (valoarea η' la 750 mm col Hg se consideră egală cu unitatea).

P (mm col Hg)	750	380	20,5	0,63
η/η'	1	1,01	1,004	0,978

Cît priveşte variaţia coeficientului de viscozitate cu temperatura, în figura III—4 sînt redate datele experimentale referitoare la argon şi neon[1] din care rezultă clar că prevederile teoriei nu sînt verificate.

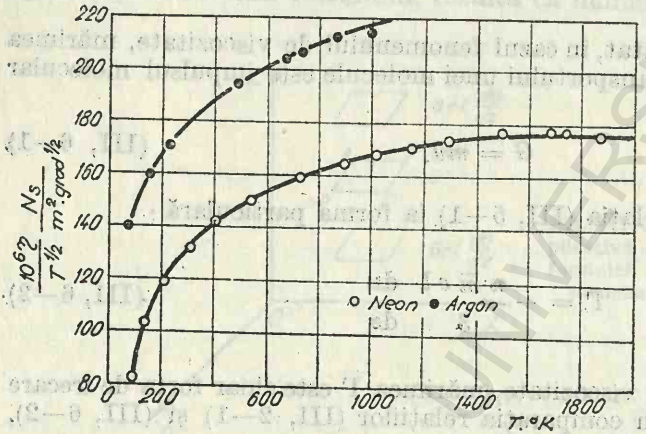


Fig. III—4. — Variaţia raportului $\eta \frac{10^8}{T^{1/2}}$ cu temperatura, pentru argon şi neon.

Dacă însă în relaţia (III, 6—4) se aplică diametrului molecular corecţia lui Sutherland (II, 1—40), variaţia coeficientului de viscozitate cu temperatura va fi dată de o expresie avînd forma:

$$\eta = \frac{A T^{1/2}}{1 + \frac{B}{T}}. \qquad \text{(III, 6—5)}$$

Relaţia (III, 6—5) redă mai bine datele experimentale pentru intervale largi de temperatură. Aşa, de exemplu, dependenţa coeficientului de viscozitate de temperatură este descrisă de ultima relaţie între —190 şi 300°C.

Măsurătorile de viscozitate se aplică pentru determinarea valorilor liberului parcurs mijlociu şi a diametrului molecular. În acest scop se utilizează formulele (III, 6—3) şi (III, 6—4), cu sau fără corecţia lui Sutherland.

În tabloul (III—2) sînt redate valorile diametrelor moleculare, calculate din valorile măsurate ale coeficienţilor de viscozitate pe baza relaţiilor

$$\eta = \frac{m\bar{c}}{\sqrt{2}\,\pi\,\sigma^2}$$

[1] I. V. Radcenko, op. cit., p. 85.

Biblioteca de Chimie

și

$$\eta = \frac{m\bar{c}}{\sqrt{2}\,\pi\,\sigma_m^2\left(1+\frac{C}{T}\right)},$$

ce rezultă prin aplicarea formulei (III, 5—1′) pentru stabilirea semnificației moleculare a coeficientului de viscozitate[1].

TABLOUL III.—2

Diametre moleculare din măsurători de viscozitate

Gazul	$\sigma \cdot 10^8$, cm	$\sigma_m \cdot 10^8$ cm
H_2	2,75	2,10
He	2,18	1,69
Ne	2,60	2,16
Ar	3,67	2,42
O_2	3,64	2,50
Hg	6,26	2,50
CO_2	4,65	3,32
H_2O	4,68	2,45
C_6H_6	7,65	4,71
CH_4	4,19	3,31
C_2H_6	5,37	3,87
C_3H_8	6,32	4,45
n-C_4H_{10}	7,06	4,84
n-C_5H_{12}	7,82	5,05
n-C_6H_{14}	8,42	5,22

7. SEMNIFICAȚIA CINETICO-MOLECULARĂ A COEFICIENTULUI DE CONDUCTIBILITATE TERMICĂ

În cazul conductibilității termice,

$$G = \varepsilon, \qquad \text{(III, 7—1)}$$

ε fiind energia cinetică a unei molecule, iar

$$\Gamma = \frac{dQ}{dt}, \qquad \text{(III, 7—2)}$$

astfel încît relația generală (III, 5—1) poate fi particularizată sub forma:

$$\frac{dQ}{dt} = -\frac{n\,\bar{c}\,l}{3}\frac{d\varepsilon}{dz}. \qquad \text{(III, 7—3)}$$

Cum

$$\frac{d\varepsilon}{dz} = \frac{d\varepsilon}{dT}\frac{dT}{dz} \qquad \text{(III, 7—4)}$$

și întrucît, prin definiție, căldura specifică la volum constant, c_v, este dată de relația:

$$c_v = \frac{1}{m}\frac{d\varepsilon}{dT}, \qquad \text{(III, 7—5)}$$

m fiind masa unei molecule, ținînd seama de relațiile (III, 7—4) și (III, 7—5), expresia (III, 7—3) devine:

$$\frac{dQ}{dT} = -\frac{n\,m\,\bar{c}\,l}{3}\,c_v\frac{dT}{dz}. \qquad \text{(III, 7—6)}$$

---

[1] S. Dushman, „Nanciuie osnovi vacuumnoi tehniki", Moskva, 1964, p. 43.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Prin compararea acestui rezultat cu legea fenomenologică (III, 3—1), se poate obţine semnificaţia cinetico-moleculară a coeficientului de conductibilitate termică,

$$\lambda = \frac{n\, m\, \bar{c}\, l}{3} c_v. \qquad \text{(III, 7—7)}$$

Avînd în vedere relaţia (III, 6—3), rezultă:

$$\lambda = \eta\, c_v. \qquad \text{(III, 7—8)}$$

Relaţia (III, 7—7) prevede independenţa coeficientului de conductibilitate termică de presiune şi dependenţa acestuia de rădăcina pătrată a temperaturii absolute. De asemenea, pe baza relaţiei (III, 7—8), se obţine:

$$\frac{\eta c_v}{\lambda} = 1. \qquad \text{(III, 7—9)}$$

În tabloul III—3 se redau valorile experimentale ale raportului $\frac{\eta c_v}{\lambda}$ pentru cîteva gaze[1].

TABLOUL III—3

Valorile experimentale ale raportului $\frac{\eta c_v}{\lambda}$

Gaz	$\lambda \cdot 10^7$ erg. cm.$^{-1}$ s.$^{-1}$ grad^{-1}	$\eta \cdot 10^7$ poise	c_v cal. g.$^{-1}$ grad^{-1}	$\frac{\eta c_v}{\lambda}$
He	3 360	1 876	0,746	0,416
Ar	390	2 102	0,0745	0,402
H_2	3 970	850	2,38	0,509
N_2	566	1 676	0,117	0,525
O_2	570	1 922	0,155	0,532
CO	542,5	1 672	0,177	0,545
NO	555	1 794	0,1655	0,535
Cl_2	182,9	1 237	0,082	0,555
SO_2	195,0	1 183	0,103	0,625
CO_2	337,0	1 380	0,1500	0,614
N_2O	351,5	1 362	0,1575	0,610
CS_2	161,5	924	0,11	0,629
H_2S	304,5	1 184	0,180	0,697
H_2O	429	1 006	0,342	0,8

În locul raportului $\frac{\eta\, c_v}{\lambda}$, se poate utiliza pentru confruntarea cu experienţa raportul $\frac{\eta\, c_p}{\lambda}$, numit numărul lui Prandtl, în care c_p este căldura specifică la presiune constantă. Indiferent de modul în care se procedează, concordanţa

[1] K. Jellinek, „Lehrbuch der Physikalischen Chemie", vol. I, Stuttgart, 1928, p. 259.

cu experienţa, departe de a fi strălucită, evidenţiază unele imperfecţiuni ale teoriei simplificate a fenomenelor de transport prezentate mai înainte.

8. SEMNIFICAŢIA CINETICO-MOLECULARĂ A COEFICIENŢILOR DE AUTODIFUZIE ŞI DIFUZIE

Dacă, după cum s-a arătat, se consideră că în cazul difuziei

$$G = \frac{n_1}{n}, \qquad \text{(III, 8—1)}$$

formula generală (III, 5—1) capătă forma particulară:

$$\Gamma = -\frac{\bar{c}\,l}{3}\frac{\mathrm{d}n_1}{\mathrm{d}z}. \qquad \text{(III, 8—2)}$$

Prin comparaţie cu prima lege a lui Fick (III, 4—1), rezultă semnificaţia coeficientului de autodifuzie D

$$D = \frac{\bar{c}\,l}{3}. \qquad \text{(III, 8—3)}$$

Imperfecţiunile teoriei generale prezentate se manifestă şi în acest caz, în sensul că este discutabil caracterul de mărime ce revine transportului unei molecule atribuit concentraţiei relative a moleculelor marcate. O cale ceva mai riguroasă prin care se obţine un rezultat similar cu (III, 8—3), pe baza distribuţiei maxwelliene a vitezelor, constă în tratarea cinetico-moleculară a fenomenului de autodifuzie, independent de celelalte fenomene de transport [1].

Prin compararea relaţiilor (III, 8—3) şi (III, 6—3), ţinînd seama că $mn = \rho$, ρ fiind densitatea gazului, rezultă:

$$\frac{\eta}{\rho D} = 1. \qquad \text{(III, 8—4)}$$

Raportul $\frac{\eta}{\rho D}$ este cunoscut ca numărul lui Schmidt. În tabloul III—4 se redau valorile experimentale ale numărului lui Schmidt pentru cîteva gaze[2]. Şi în cazul fenomenului de autodifuzie, concordanţa cu experienţa lasă de dorit. Rezultate mai bune se pot obţine prin considerarea difuziei mutuale a două gaze, i şi j, din punct de vedere cinetico-molecular.

---

[1] E. A. Moelwyn-Hughes, op. cit., p. 61.
[2] L. Georgescu, op. cit., p. 230.

În cazul difuziei mutuale, diferența dintre masele moleculare difuzante poate să dea naștere unor diferențe locale de presiune, cărora sistemul li se opune prin deplasarea masei gazului în totalitatea sa. Fie w_0, componenta vitezei de masă a gazului după axa OZ a unui sistem rectangular. Dacă pentru stabilirea semnificației cinetico-moleculare a coeficienților de transport se utilizează formula (III, 5—1), fluxurile moleculare ale celor două gaze ce difuzează mutual de-a lungul axei OZ, vor fi date de expresiile :

$$\frac{dN_i}{dt} = w_0 n_i - \frac{1}{3}\bar{c}_i l_i \frac{dn_i}{dz}, \quad \text{(III, 8—5)}$$

$$\frac{dN_j}{dt} = w_0 n_j - \frac{1}{3}\bar{c}_j l_j \frac{dn_j}{dz}. \quad \text{(III, 8—6)}$$

TABLOUL III—4

Valorile experimentale ale numărului lui Schmidt la 0°C

Gazul	$\eta/\rho D$
Ne	0,66
Ar	0,67
N_2	0,71
CH_4	0,74
O_2	0,72
CO_2	0,75
H_2	0,75

Condiția ca într-o secțiune dată să nu existe acumulări locale de substanță este :

$$\frac{dN_i}{dt} + \frac{dN_j}{dt} = 0. \quad \text{(III, 8—7)}$$

Introducînd în (III, 8—7) fluxurile moleculare $\frac{dN_i}{dt}$ și $\frac{dN_j}{dt}$, potrivit relațiilor (III, 8—5) și (III, 8—6), se obține :

$$w_0 = \frac{1}{3(n_i + n_j)}\left(\bar{c}_i l_i \frac{dn_i}{dz} + \bar{c}_j l_j \frac{dn_j}{dz}\right). \quad \text{(III, 8—8)}$$

Ținînd seama de acest ultim rezultat, precum și de relația (III, 4—10)

$$\frac{dn_i}{dz} = -\frac{dn_j}{dz}$$

stabilită anterior, se obțin următoarele expresii pentru fluxurile moleculare ale celor două gaze :

$$\frac{dN_i}{dt} = -\left[\frac{n_i \bar{c}_j l_j + n_j \bar{c}_i l_i}{3(n_i + n_j)}\right]\frac{dn_i}{dz}, \quad \text{(III, 8—9)}$$

$$\frac{dN_j}{dt} = -\left[\frac{n_j \bar{c}_i l_i + n_i \bar{c}_j l_j}{3(n_i + n_j)}\right]\frac{dn_j}{dz}. \quad \text{(III, 8—10)}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Comparînd relațiile (III, 8—9) și (III, 8—10) cu relațiile (III, 4—6) și (III, 4—7), se obține:

$$D_{ij} = D_{ji} = \frac{n_i \bar{c}_j l_j + n_j \bar{c}_i l_i}{3(n_i + n_j)}. \qquad \text{(III, 8—11)}$$

Formula (III, 8—11) care oglindește semnificația cinetico-moleculară a coeficientului de difuzie mutuală este cunoscută ca *formula lui* Mayer[1]. Dacă în (III, 8—11) se introduc condițiile:

$$n_i = n_j = n,$$
$$\bar{c}_i = \bar{c}_j = \bar{c},$$
$$l_i = l_j = l,$$

atunci:

$$D_{ij} = D = \frac{\bar{c}l}{3}.$$

Se regăsește în acest fel formula (III, 8—3) pentru coeficientul de autodifuzie.

Pentru valorificarea expresiei (III, 8—11), vom admite că liberul parcurs mijlociu responsabil pentru difuzia mutuală este cel care rezultă prin particularizarea formulei (II, 2—35), luînd în considerare numai ciocnirile unei molecule de o anumită specie cu moleculele de cealaltă specie. Se obține astfel:

$$l_i = \frac{\bar{c}_i}{Z_i n_j}$$

sau

$$l_i = \frac{\bar{c}_i}{\pi \sigma_{ij}^2 n_j (\bar{c}_i^2 + \bar{c}_j^2)^{1/2}}. \qquad \text{(III, 8—12)}$$

Cum

$$\bar{c}_i = \left(\frac{8kT}{\pi m_i}\right)^{1/2}$$

și

$$\bar{c}_j = \left(\frac{8kT}{\pi m_j}\right)^{1/2},$$

rezultă:

$$l_i = \frac{1}{\pi \sigma_j^2 n_j \left(\frac{m_i + m_j}{m_j}\right)^{1/2}}. \qquad \text{(III, 8—13)}$$

[1] J. R. Partington, op. cit., p. 901.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

În mod analog,

$$l_j = \frac{1}{\pi \sigma_{ij}^2 n_i \left(\frac{m_i + m_j}{m_i}\right)^{1/2}}. \qquad \text{(III, 8—14)}$$

Corespunzător, produsele $n_i\ \bar{c}_j\ l_j$ şi $n_j\ \bar{c}_i\ l_i$, avînd în vedere relaţiile (III, 8—13) şi (III, 8—14), iau formele :

$$n_i\ \bar{c}_j\ l_j = \frac{\left(\frac{8kT}{\pi}\right)^{1/2}}{\pi \sigma_{ij}^2 (m_i + m_j)^{1/2}} \left(\frac{m_i}{m_j}\right)^{1/2}, \qquad \text{(III, 8—15)}$$

$$n_j\ \bar{c}_i\ l_i = \frac{\left(\frac{8kT}{\pi}\right)^{1/2}}{\pi \sigma_{ij}^2 (m_i + m_j)^{1/2}} \left(\frac{m_j}{m_i}\right)^{1/2}. \qquad \text{(III, 8—16)}$$

Introducînd relaţiile (III, 8—15) şi (III, 8—16) în formula lui Mayer (III, 8—11), se obţine :

$$D_{ij} = \frac{1}{3(n_i + n_j)\pi \sigma_{ij}^2} \left[\frac{8kT}{\pi}\left(\frac{1}{m_i} + \frac{1}{m_j}\right)\right]^{1/2}, \qquad \text{(III, 8—17)}$$

expresie cunoscută ca relaţia lui Maxwell şi Stefan[1].
În cazul autodifuziei[2] :

$$m_i = m \qquad n_j = 0$$
$$m_j = \infty \qquad \sigma_{ij} = \sigma$$
$$n_i = n \qquad D_{ij} = D$$

şi relaţia (III, 8—17) se reduce la :

$$D = \frac{\left(\frac{8kT}{\pi m}\right)^{1/2}}{3n\ \pi \sigma^2} \qquad \text{(III, 8—18)}$$

sau, ţinînd seama de relaţia (II, 2—34),

$$D = \frac{\sqrt{2}\ \bar{c}\ l}{3}. \qquad \text{(III, 8—19)}$$

---

[1] I. V. Radcenko, op. cit., p. 90.
[2] Această particularizare oarecum forţată a relaţiei (III, 8—17) evidenţiază din nou imperfecţiunile teoriei elementare a fenomenelor de transport.

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Cum din (III, 6—3) rezultă:

$$\bar{c}l = \frac{3\eta}{\rho}, \qquad \text{(III, 8—20)}$$

înlocuind acest rezultat în (III, 8—19), se obține:

$$D = \sqrt{2}\frac{\eta}{\rho}$$

sau

$$\frac{\eta}{\rho D} = \frac{1}{\sqrt{2}} = 0{,}70. \qquad \text{(III, 8—21)}$$

Acest rezultat pentru valoarea numărului lui Schmidt se găsește în acord satisfăcător cu datele experimentale prezentate în tabloul III—4.

Formulele (III, 8—3), (III, 8—19) și (III, 8—17) pot fi utilizate pentru determinarea liberului parcurs mijlociu și diametrului molecular din măsurători de coeficienți de autodifuzie și difuzie. În tabloul III—5[1] sînt redate valorile coeficienților de difuzie mutuală și ale diametrelor de ciocnire σ_{12} pentru cîteva amestecuri gazoase, binare, calculate pe baza formulei (III, 8—17). În ultima coloană a tabloului sînt redate valorile diametrelor de ciocnire obținute pe baza măsurătorilor de viscozitate pentru fiecare gaz din amestec. Concordanța dintre valorile diametrelor de ciocnire determinate din date de difuzie mutuală și viscozitate poate fi apreciată ca excelentă.

TABLOUL III—5

Valorile diametrelor de ciocnire determinate din măsurători de difuzivități și coeficienți de viscozitate pentru cîteva amestecuri binare.

Amestec	D_{12} exper. ($cm^2 \cdot s^{-1}$)	$\sigma_{12} \cdot 10^8$ calculat din D_{12} (cm)	$\sigma_{12} \cdot 10^8$ calculat din η (cm)
H_2 — aer	0,661	3,23	3,23
H_2 — O_2	0,679	3,18	3,17
O_2 — aer	0,1775	3,69	3,68
O_2 — N_2	0,174	3,74	3,70
CO — H_2	0,642	3,28	3,25
CO — O_2	0,183	3,65	3,70

9. TERMODIFUZIA

Fenomenul de termodifuzie în gaze a fost prevăzut mai întîi pe cale teoretică de către Enskog[2] și Chapman [3]. În cadrul teoriei cinetice a amestecurilor gazoase, elaborate de către acești cercetători, independent unul de celălalt, se ajunge la concluzia că difuzia poate avea loc nu numai datorită unui gradient de concentrație, dar și datorită existenței unui gradient de temperatură.

[1] S. Dushman, op. cit., p. 69.
[2] D. Enskog,, *Phys. Zeits.*, **12**, 56, 533 (1911); *Ann. Phys. Lpz.*, **38**, 731 (1912).
[3] S. Chapman, *Philos. Trans.*, **211A**, 433 (1912); **216 A**, 279 (1916); **217 A**, 115 (1917); *Proc. Roy. Soc.*, **93 A**, 1 (1916).

Fenomenul a fost pus în evidență pe cale experimentală în 1917 de către Chapman și Dootson [1]. Experiențele lor au constat în introducerea unor amestecuri binare de gaze în două compartimente ale unui recipient ce comunicau între ele printr-un tub de legătură. Cele două compartimente erau menținute un timp la temperaturi diferite. La terminarea experienței, analiza amestecurilor de gaze a arătat că acestea se îmbogățesc în gazul ușor în compartimentul cu temperatura mai ridicată și în gazul greu în compartimentul cu temperatura mai scăzută. Compoziția unui amestec ce conține inițial 43,1 % H_2 și 56,9 % CO_2, compartimentele cald și rece fiind menținute la temperaturile de 230 și respectiv, 10°C, după terminarea experienței s-a modificat după cum urmează :

— în compartimentul cald, 44,9 % H_2 și 55,1 % CO_2,
— în compartimentul rece, 41,3 % H_2 și 58,7 % CO_2.

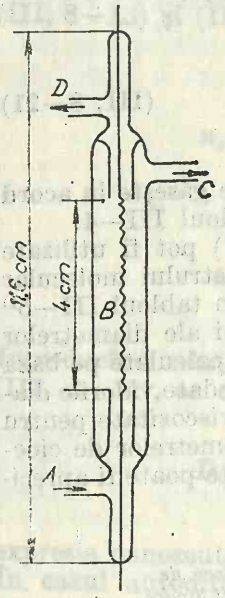


Fig. III—5. — Schița unui dispozitiv pentru termodifuzie după Ibbs.

Gradientul de temperatură a generat deci un gradient de concentrație. Fenomenul acesta de apariție a unui gradient de concentrație, într-un amestec de gaze diferite, datorită plasării sale într-un gradient de temperatură, poartă numele de *termodifuzie*. Experiențele de separare a gazelor prin termodifuzie au fost reluate de Ibbs în două variante ceva mai perfecționate [2] [3]. Primul dispozitiv utilizat de Ibbs constă dintr-un tub cilindric de sticlă în centrul căruia se introduce o spirală de platină încălzită electric (fig. III—5). Prin deschiderea *A* se introduce amestecul de gaze. Între spirală și peretele rece se instituie un gradient transversal de temperatură ce determină termodifuzia. Amestecul care iese prin deschiderea *C*, fiind în contact cu peretele rece, este mai bogat în componentul greu, iar amestecul care iese prin deschiderea *D*, venind din regiunea centrală apropiată de spirala de platină, se îmbogățește în componentul ușor. Al doilea dispozitiv experimental utilizat de Ibbs este asemănător cu cel al lui Chapman și Dootson, numai că volumele celor două compartimente diferă mult între ele (1,5 cm^3 și 12,1 cm^3). Un asemenea dispozitiv permite o separare mai eficientă într-un timp mai scurt. Variațiile mari de compoziție s-au înregistrat în compartimentul cu volumul mai mic care, în experiențele lui Ibbs, era menținut la temperatura de 10°C. Temperatura celuilalt compartiment atinge valori pînă la 300°C. Cu ajutorul unui asemenea dispozitiv s-au produs importante modificări de concentrație în sistemele $N_2 - H_2$ și $N_2 - CO_2$. În cazul primului sistem cu componenții prezentînd o diferență mai mare între masele moleculelor, variațiile de compoziție observate au fost mai mari.

În anul 1938, Clusius și Dickel [4] realizează un tub de separare mai perfecționat cu ajutorul căruia au reușit să separe izotopii clorului, utilizînd ^{35}ClH și ^{37}ClH. Ulterior, dispozitivul a fost aplicat și pentru separarea altor izotopi. După cum s-a arătat în paragraful V. 2 din volumul I, 1 al acestei lucrări [5], dispozitivul lui Clusius și Dickel constă dintr-un tub vertical de sticlă ai cărui pereți sînt menținuți la o temperatură joasă și un filament încălzit electric ce se introduce în centrul acestuia. Gradientul de temperatură transversal ce se instituie într-un asemenea tub generează două efecte și anume :
— separarea parțială a componenților amestecului prin termodifuzie,
— curenți de convecție îndreptați de jos în sus, pentru gazul din regiunea caldă (în vecinătatea filamentului), și de sus în jos pentru gazul din regiunea rece (din vecinătatea peretelui).
Aceste două efecte cumulate măresc sensibil eficiența separării.

Datele experimentale referitoare la fenomenul de termodifuzie verifică următoarele formule :

$$(X_1)_2 - (X_1)_1 = - k_T \ln \frac{T_2}{T_1}, \qquad \text{(III, 9—1)}$$

---

[1] S. Chapman, F. W. Dootson, *Phil. Mag.*, [6] 33, 248 (1917).
[2] T. L. Ibbs, *Proc. Roy. Soc.*, 99 A, 385 (1921).
[3] T. L. Ibbs, *Proc. Roy. Soc.*, 107 A, 470 (1925).
[4] K. Clusius, G. Dickel, *Naturwiss.*, 26, 546 (1938).
[5] Vol I, 1, p. 83—84.

$$(X_2)_2 - (X_2)_1 = k_T \ln \frac{T_2}{T_1}, \qquad \text{(III, 9–2)}$$

în care:

$$T_2 > T_1.$$

$(X_1)_1$ și $(X_1)_2$ reprezintă fracțiile molare ale componentului greu din amestecul binar la temperaturile T_1 și T_2, $(X_2)_1$ și $(X_2)_2$ reprezintă fracțiile molare ale componentului ușor din același amestec la aceleași temperaturi, iar k_T este o constantă denumită *coeficient* sau *raport de termodifuzie*.

Fenomenul de termodifuzie a fost pus în evidență la soluții încă din anul 1856 cînd Ludwig a observat diferențe de concentrații în diferite probe dintr-o soluție de sulfat de sodiu, extrase din porțiuni diferite ale unui vas încălzit neuniform. Fenomenul a fost studiat ulterior între anii 1879 și 1881 de către Soret și este cunoscut în literatură sub numele de efect Ludwig—Soret [1)2)].

Dacă într-un amestec de gaze are loc fenomenul de difuzie, în momentul inițial gazele avînd aceeași temperatură, după un timp apare în sistem un gradient de temperatură. Fenomenul descris reprezintă inversul termodifuziei, a fost pus în evidență în anul 1873 de către Dufour și este cunoscut sub numele de efect Dufour [3)].

Termodifuzia și efectul Dufour sînt fenomene de transport cuplate, caracterizate prin aceea că un anumit gradient generează mai multe fluxuri. De exemplu, în cazul termodifuziei, gradientul de temperatură generează un flux termic și unul de masă.

10. TEORIA ELEMENTARĂ A TERMODIFUZIEI

Dintre încercările de a elabora o teorie elementară a fenomenului de termodifuzie menționăm pe cele ale lui Gillespie[4)], Frankel[5)] și Fürth [6)]. În cele ce urmează, vom expune teoria lui Fürth, apreciată de Grew și Ibbs[7)] drept cea mai satisfăcătoare.

Să considerăm un amestec binar de gaze, 1 și 2, în care se găsește ancorat un sistem rectangular de axe. Să presupunem că de-a lungul axei OZ a acestuia, se instituie atît un gradient de temperatură, cît și unul de concentrație, al doilea gradient fiind evident consecința primului. Să admitem în continuare că, deși amestecul gazos nu se găsește la echilibru, distribuția maxwelliană a vitezelor rămîne valabilă. În asemenea condiții, numărul moleculelor din gazul 1 care traversează, în unitatea de timp, unitatea de suprafață din planul XOY este, potrivit relației (I, 4—14), egal cu $\frac{1}{4} n_1 C_1$, n_1 fiind numărul de molecule pe unitatea de volum din gazul 1 la distanța z_1 de planul XOY iar $\overline{C}_1$ viteza mijlocie termică a moleculelor gazului 1 la distanța z_1' de același plan. Mărimile z_1 și z_1' sînt legate de drumurile libere medii pentru concentrație și respectiv, viteză. Diferența între acestea se justifică luînd în considerare persistența vitezelor moleculelor după ciocnire. Persistența vitezelor reprezintă tendința moleculelor de a continua mișcarea în direcția inițială, după ciocnire. Fenomenul este echivalent cu o creștere aparentă a liberului parcurs mijlociu. În cazul moleculelor asimilabile cu sfere rigide după ciocnire componenta mijlocie a vitezei pe direcția inițială reprezintă aproape 40% din, valoarea vitezei dinainte de ciocnire [8)9)]. Fie n_1^0 și $\overline{C}_1^0$ concentrația și viteza mijlocie a mișcării

---

[1)] C. Ludwig, *S. B. Akad. Wiss. Wien*, **20**, 539 (1856).

[2)] C. Soret, *Arch. Sci. Phys. Nat. Genève*, (3), **2**, 48 (1879); *C. R. Acad. Sci., Paris*, **91**, 289 (1880); *Arch. Sci. Phys. Nat. Genève*, (3), **4**, 209 (1880); *Ann. Chim. (Phys)*, (5) **22**, 293 (1881).

[3)] L. Dufour, *Pogg. Ann.*, **148**, 490 (1873).

[4)] L. J. Gillespie, *J. Chem. Phys.*, **7**, 530 (1939).

[5)] S. P. Frankel, *Phys. Rev.*, **57**, 661 (1940).

[6)] R. Fürth, *Proc. Roy. Soc.*, **178 A**, 390 (1941).

[7)] K. E. Grew, T. L. Ibbs, „Termiceskaia diffuzia v gazah", Moskva, 1956, p. 28.

[8)] J. H. Jeans, *Phil. Mag.*, **8**, 700 (1904); „An Introduction to the Kinetic Theory of Gases", Cambridge, 1952, p. 147, 162.

[9)] J. R. Partington, op. cit., p. 855.

termice pentru moleculele gazului 1, în planul XOY. Numărul de molecule din gazul 1 care, în unitatea de timp, trec prin unitatea de suprafață a planului XOY în sensul negativ al axei OZ, este dat de expresia :

$$\frac{1}{4}\left(n_1^0+\frac{\partial n_1}{\partial z}\bar{z}_1\right)\left(\overline{C}_1^0+\frac{\partial C_1}{\partial z}\bar{z}_1'\right).$$

În mod analog, fluxul moleculelor gazului 1 în sensul pozitiv al axei OZ este redat de expresia similară :

$$\frac{1}{4}\left(n_1^0-\frac{\partial n_1}{\partial z}\bar{z}_1\right)\left(\overline{C}_1^0-\frac{\partial \overline{C}_1}{\partial z}\bar{z}_1'\right).$$

Fluxul rezultant al moleculelor gazului 1, în sensul pozitiv al axei OZ, Γ_1', este egal cu diferența acestor două expresii,

$$\Gamma_1'=-\frac{1}{2}\left(\frac{\partial n_1}{\partial z}\bar{z}_1C_1+\frac{\partial C_1}{\partial z}\bar{z}_1'n_1\right). \qquad \text{(III, 10—1)}$$

Corespunzător, pentru fluxul rezultant al moleculelor gazului 2, Γ_2', se obține :

$$\Gamma_2'=-\frac{1}{2}\left(\frac{\partial n_2}{\partial z}\bar{z}_2\overline{C}_2+\frac{\partial \overline{C}_2}{\partial z}\bar{z}_2'n_2\right). \qquad \text{(III, 10—2)}$$

Dată fiind alegerea arbitrară a planului XOY ($z=0$), indicele superior a fost omis.

Ținînd seama de relația (III, 8—7), rezultă :

$$\Gamma_1'+\Gamma_2'+nw_0=0, \qquad \text{(III, 10—3)}$$

în care

$$n=n_1+n_2 \qquad \text{(III, 10—4)}$$

Putem defini pentru fiecare specie moleculară din amestec un flux rezultant, prin suma fluxurilor condiționate de mișcarea termică și, respectiv, mișcarea de masă. Fie Γ_1 și Γ_2, fluxurile rezultante ale moleculelor celor două gaze din amestec.

Prin definiție :

$$\Gamma_1=\Gamma_1'+n_1w_0 \qquad \text{(III,10—5)}$$

și

$$\Gamma_2=\Gamma_2'+n_2w_0. \qquad \text{(III, 10—6)}$$

Cum

$$\frac{\Gamma_1}{n_1}=\bar{c}_1 \qquad \text{(III, 10—7)}$$

și

$$\frac{\Gamma_2}{n_2}=\bar{c}_2, \qquad \text{(III, 10—8)}$$

BCU IAȘI / CONTRACT UNIVERSITY LIBRARY

în care $\bar{c}_1$ și $\bar{c}_2$ sînt vitezele mijlocii ale moleculelor din gazele 1 și 2 respectiv, rezultă:

$$\bar{c}_1 - \bar{c}_2 = \frac{\Gamma_1}{n_1} - \frac{\Gamma_2}{n_2} = \frac{\Gamma_1'}{n_1} - \frac{\Gamma_2'}{n_2} \qquad \text{(III, 10—9)}$$

sau, ținînd seama de relațiile (III, 10—1) și (III, 10—2),

$$\bar{c}_1 - \bar{c}_2 = -\frac{1}{2}\left(\frac{1}{n_1}\frac{\partial n_1}{\partial z}\bar{z}_1 C_1 - \frac{1}{n_2}\frac{\partial n_2}{\partial z}\bar{z}_2 C_2 + \frac{\partial C_1}{\partial z}\bar{z}_1' - \frac{\partial C_2}{\partial z}\bar{z}_2'\right). \qquad \text{(III, 10—10)}$$

Prin definiție, fracția molară a gazului 1 din amestec, X_1, este dată de expresia:

$$X_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2}. \qquad \text{(III, 10—11)}$$

Dacă P este presiunea totală a amestecului de gaze, presiunea parțială a gazului 1, P_1, este dată de relația:

$$P_1 = X_1 P, \qquad \text{(III, 10—12)}$$

care se deduce cu ușurință pe baza considerațiilor din § I—5. Presupunînd că amestecul gazos se găsește la o presiune suficient de joasă, astfel încît comportarea sa să fie descrisă de ecuația de stare a gazelor perfecte,

$$P = (n_1 + n_2)kT, \qquad \text{(III, 10—13)}$$

și deci

$$X_1 P = n_1 kT \qquad \text{(III, 10—14)}$$

sau

$$n_1 = \frac{P}{k}\frac{X_1}{T}. \qquad \text{(III, 10—15)}$$

Prin derivarea expresiei (III, 10—15) în raport cu z, se obține:

$$\frac{\partial n_1}{\partial z} = \frac{P}{k}\left(\frac{1}{T}\frac{\partial X_1}{\partial z} - \frac{X_1}{T^2}\frac{\partial T}{\partial z}\right). \qquad \text{(III, 10—16)}$$

Neglijînd diferența între viteza termică mijlocie și media pătratelor vitezelor,

$$C \simeq \left(\frac{3kT}{m}\right)^{1/2}, \qquad \text{(III, 10—17)}$$

astfel încît:

$$\frac{\partial C_1}{\partial z} = \left(\frac{3k}{m_1}\right)^{1/2}\frac{1}{2T^{1/2}}\frac{\partial T}{\partial z} \qquad \text{(III, 10—18)}$$

și

$$\frac{1}{n_1}\frac{\partial n_1}{\partial z}C_1 z_1 = \frac{P}{k}\left(\frac{3kT}{m_1}\right)^{1/2}\frac{1}{n_1}\left(\frac{T1}{}\frac{\partial X_1}{\partial z} - \frac{X_1}{T^2}\frac{\partial T}{\partial z}\right)z_1. \qquad \text{(III, 10—19)}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Ţinînd seama că, potrivit relaţiei (III, 10—15),

$$\frac{P}{kn_1} = \frac{T}{X_1}, \tag{III, 10—20}$$

relaţia (III, 10—19) devine :

$$\frac{1}{n_1}\frac{\partial n_1}{\partial z}\bar{C}_1\bar{z}_1 = \left(\frac{3k}{m_1}\right)^{1/2}\left(\frac{T^{1/2}}{X_1}\frac{\partial X_1}{\partial z} - \frac{1}{T^{1/2}}\frac{\partial T}{\partial z}\right). \tag{III, 10—21}$$

În mod analog, pentru moleculele gazului 2,

$$\frac{1}{n_2}\frac{\partial n_2}{\partial z}\bar{C}_2\bar{z}_2 = \left(\frac{3k}{m_2}\right)^{1/2}\left(\frac{T^{1/2}}{X_2}\frac{\partial X_2}{\partial z} - \frac{1}{T^{1/2}}\frac{\partial T}{\partial z}\right). \tag{III, 10—22}$$

Avînd în vedere relaţiile (III, 10—21) şi (III, 10—22), relaţia (III, 10—10) devine :

$$c_1 - \bar{c}_2 = -\frac{1}{2}(3kT)^{1/2}\left[\frac{\bar{z}_1}{X_1\sqrt{m_1}}\frac{\partial X_1}{\partial z} - \frac{\bar{z}_2}{X_2\sqrt{m_2}}\frac{\partial X_2}{\partial z} - \right.$$

$$\left. - \left(\frac{\bar{z}_1}{\sqrt{m_1}} - \frac{\bar{z}_2}{\sqrt{m_2}}\right)\frac{1}{T}\frac{\partial T}{\partial z} + \left(\frac{\bar{z}_1}{2\sqrt{m_1}} - \frac{\bar{z}_2}{2\sqrt{m_2}}\right)\frac{1}{T}\frac{\partial T}{\partial z}\right]. \tag{III, 10—23}$$

Ţinînd seama că, potrivit relaţiei (III, 10—4),

$$\frac{dn_1}{dz} = -\frac{dn_2}{dz}, \tag{III, 10—24}$$

relaţia (III, 10—23) poate fi transcrisă sub forma :

$$\bar{c}_1 - \bar{c}_2 = -\frac{1}{2}(3kT)^{1/2}\left[\left(\frac{\bar{z}_1}{X_1\sqrt{m_1}} + \frac{\bar{z}_2}{X_2\sqrt{m_2}}\right)\frac{\partial X_1}{\partial z} - \right.$$

$$\left. - \left(\frac{\bar{z}_1 - \frac{\bar{z}_1'}{2}}{\sqrt{m_1}} - \frac{\bar{z}_2 - \frac{\bar{z}_2'}{2}}{\sqrt{m_2}}\right)\frac{1}{T}\frac{\partial T}{\partial z}\right]. \tag{III, 10—25}$$

Introducînd notaţiile :

$$D_{12} = \frac{1}{2}\left(\frac{3kT}{m_1 m_2}\right)^{1/2}(\bar{z}_1 X_2\sqrt{m_2} + \bar{z}_2 X_1\sqrt{m_1}) \tag{III, 10—26}$$

şi

$$D_T = -\frac{1}{2}\left(\frac{3kT}{m_1 m_2}\right)^{1/2}\left[\left(\bar{z}_1 - \frac{z_1'}{2}\right)\sqrt{m_2} - \left(\bar{z}_2 - \frac{\bar{z}_2'}{2}\right)\sqrt{m_1}\right]X_1 X_2, \tag{III, 10—27}$$

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

relația (III, 10—25) devine :

$$-\bar{c}_2 = -\frac{1}{X_1 X_2}\left(D_{12}\frac{\partial X_1}{\partial z} + D_T\frac{1}{T}\frac{\partial T}{\partial z}\right) \qquad \text{(III, 10—28)}$$

sau, introducînd notația :

$$k_T = \frac{D_T}{D_{12}}, \qquad \text{(III, 10—29)}$$

obținem :

$$\bar{c}_1 - \bar{c}_2 = -\frac{D_{12}}{X_1 X_2}\left(\frac{\partial X_1}{\partial z} + k_T\frac{1}{T}\frac{\partial T}{\partial z}\right). \qquad \text{(III, 10—30)}$$

Constanta k_T astfel introdusă este chiar *coeficientul* sau *raportul de termodifuzie.*
La instituirea stării staționare,

$$\bar{c}_1 - \bar{c}_2 = 0,$$

astfel încît,

$$\frac{\partial X_1}{\partial z} + k_T\frac{1}{T}\frac{\partial T}{\partial z} = 0. \qquad \text{(III, 10—31)}$$

Ecuația (III, 10—31), prin integrare, conduce la formula (III, 9—1) verificată experimental.

Relațiile stabilite de Fürth între distanțele $\bar{z}$ și $\bar{z}'$ și drumurile libere medii pentru concentrație l și, respectiv, pentru viteză mijlocie l', prin integrare în raport cu toate direcțiile de apropiere a moleculelor de planul XOY, sînt :

$$\bar{z} = \frac{2}{3}l \qquad \text{(III, 10—32)}$$

și

$$\bar{z}' = \frac{2}{3}l'. \qquad \text{(III, 10—33)}$$

Ținînd seama de relațiile (III, 10—32) și (III, 10—33), expresiile (III, 10—26) și (III, 10—29) devin :

$$D_{12} = \left(\frac{kT}{3m_1 m_2}\right)^{1/2}(l_1\sqrt{m_2}X_2 + l_2\sqrt{m_1}X_1) \qquad \text{(III, 10—34)}$$

și

$$k_T = \frac{\left(l_2 - \frac{l_2'}{2}\right)\sqrt{m_1} - \left(l_1 - \frac{l_1'}{2}\right)\sqrt{m_2}}{l_2\sqrt{m_1}X_1 + l_1\sqrt{m_2}X_2}X_1 X_2. \qquad \text{(III, 10—35)}$$

Pentru simplificarea calculelor, Fürth introduce aproximațiile :

$$l_1' = al_1 \qquad \text{(III, 10—36)}$$

BCUIASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

și

$$l_2' = a l_2 \qquad \text{(III, 10—37)}$$

în care a este o constantă de proporționalitate. Cu aceste simplificări, expresia (III, 10—35) devine :

$$k_T = \left(1 - \frac{a}{2}\right) \frac{\frac{\sqrt{m_1}}{l_1} - \frac{\sqrt{m_2}}{l_2}}{\frac{X_1\sqrt{m_1}}{l_1} + \frac{X_2\sqrt{m_2}}{l_2}} X_1 X_2 , \qquad \text{(III, 10—38)}$$

Aplicînd formula (II, 2—35), se obțin pentru drumurile libere medii expresiile :

$$\frac{1}{l_1} = \pi \left[\sqrt{2}\, n_1 \sigma_1^2 + n_2 \left(1 + \frac{m_1}{m_2}\right)^{1/2} \sigma_{12}^2 \right] \qquad \text{(III, 10—39)}$$

și

$$\frac{1}{l_2} = \pi \left[\sqrt{2}\, n_2 \sigma_2^2 + n_1 \left(1 + \frac{m_2}{m_1}\right)^{1/2} \sigma_{12}^2 \right], \qquad \text{(III, 10—40)}$$

în care toate mărimile au semnificații cunoscute. Ținînd seama de aceste ultime rezultate, expresia (III, 10—38) ia forma :

$$k_T = \left(1 - \frac{a}{2}\right) \frac{a_1 X_1 - a_2 X_2}{b_1 X_1^2 + b_2 X_2^2 + b_{12} X_1 X_2} X_1 X_2 , \qquad \text{(III, 10—41)}$$

în care :

$$a_1 = (2m_1)^{1/2} \sigma_1^2 - \left[\frac{m_2}{m_1} (m_1 + m_2) \right]^{1/2} \sigma_{12}^2 ,$$

$$a_2 = (2m_2)^{1/2} \sigma_2^2 - \left[\frac{m_1}{m_2} (m_1 + m_2) \right]^{1/2} \sigma_{12}^2 ,$$

$$b_1 = (2m_1)^{1/2} \sigma_1^2 ,$$

$$b_2 = (2m_2)^{1/2} \sigma_2^2 ,$$

$$b_{12} = \left[\frac{(m_1 + m_2)^3}{m_1 m_2} \right]^{1/2} \sigma_{12}^2 .$$

Rezultatele astfel obținute de către Fürth prevăd, în acord cu datele experimentale, o eficiență a separării cu atît mai bună, cu cît diferența dintre masele moleculare din amestecul de gaze este mai mare. De asemenea, din relația (III, 10—41), se observă că dacă diferența $\left(1 - \frac{a}{2}\right)$ este pozitivă, coeficientul de termodifuzie, k_T, este de asemenea pozitiv pentru $m_1 > m_2$, adică, avînd în vedere relația (III, 10—31), componentul greu se va concentra în regiunea rece. Dacă masele moleculelor din amestecul de gaze sînt identice, în porțiunea rece se va concentra componentul ale cărui molecule au diametrul mai mare.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

11. FENOMENE DE TRANSPORT ŞI CURGERE ÎN GAZE LA PRESIUNI JOASE

11.1. GENERALITĂŢI PRIVIND COMPORTAREA GAZELOR LA PRESIUNI JOASE

Liberul parcurs mijlociu al moleculelor unui gaz la temperatură constantă este invers proporţional cu presiunea. Într-adevăr, prin prelucrarea relaţiei (II, 2—34), se obţine:

$$l = \frac{1}{\sqrt{2}\,\pi\sigma^2 n} = \frac{kT}{\sqrt{2}\,\pi\sigma^2 NP} = \frac{\text{const}}{P}.$$

Pentru aer, la presiunea atmosferică şi 0°C, ordinul de mărime al liberului parcurs mijlociu ce se calculează pe baza relaţiei (II, 2—34), este 10^{-5} cm. În urma evacuării aerului dintr-un recipient cubic cu muchia de 10 cm, la 10^{-5} atm, valoarea liberului parcurs mijlociu devine egală cu 1 cm. Micşorînd presiunea încă de zece ori, se ajunge la o valoare a liberului parcurs mijlociu egală cu dimensiunea liniară a recipientului.

Starea de rarefiere a unui gaz, denumită vid, se caracterizează prin condiţia:

$$\frac{l}{d} \geqslant 1, \qquad \text{(III, 11—1)}$$

d, fiind dimensiunea liniară a recipientului. Cu alte cuvinte, aprecierea corectă a vidului nu se face cu ajutorul presiunii din incinta ce se evacuează, ci prin condiţia ca liberul parcurs mijlociu să fie cel puţin egal cu dimensiunile liniare ale recipientului. Vidul se realizează deci chiar la presiunea atmosferică dacă dimensiunile liniare ale recipientului sînt de ordinul de mărime al liberului parcurs mijlociu al moleculelor ($d = 10^{-5}$cm). Asemenea microrecipiente sînt reprezentate prin porii materialelor poroase (cărbune activ, suporţi pentru catalizatori).

Regularităţile pe care le-am stabilit pînă acum privind comportarea cinetică a gazelor sînt valabile pentru condiţii în care inegalitatea (III, 11—1) nu este satisfăcută, adică pentru valori moderate ale presiunii în recipiente de dimensiuni uzuale, cînd ciocnirile intermoleculare sînt preponderente faţă de ciocnirile dintre molecule şi pereţii acestora. În vid devin preponderente ciocnirile cu pereţii recipientului, fapt care determină comportări ale gazelor descrise de regularităţi specifice acestei stări de înaintată rarefiere a materiei. Prezentarea cîtorva din aceste regularităţi formează obiectul prezentului paragraf.

Relaţia (I, 4—15) care redă numărul de ciocniri efectuate de moleculele unui gaz în unitatea de timp pe unitatea de suprafaţă îşi păstrează valabilitatea şi pentru situaţia în care gazul considerat se găseşte în astfel de condiţii, încît inegalitatea (III, 11—1) este satisfăcută. Introducînd în (I, 4—15) viteza mijlocie după (I, 6—20), se obţine:

$$\nu = \frac{P}{(2\pi mkT)^{1/2}}. \qquad \text{(III, 11—2)}$$

Relaţia (III, 11—2) reprezintă un punct de plecare pentru descrierea cantitativă a proprietăţilor gazelor rarefiate.

11.2. EFUZIA IZOTERMĂ

Curgerea gazelor la presiuni joase sau la dimensiuni ale orificiilor inferioare liberului parcurs mijlociu al moleculelor poartă numele de *efuzie*. O experienţă de efuzie poate fi realizată cu ajutorul unui recipient cu două compartimente, A şi B, separate printr-un perete subţire în care se găseşte un orificiu ce se poate închide şi deschide. Să introducem în compartimentul A un gaz rarefiat la presiunea P şi să evacuăm compartimentul B, menţinînd orificiul din

peretele despărțitor închis. În urma deschiderii ulterioare a orificiului având suprafața S, ia naștere un curent de efuzie al moleculelor de gaz din compartimentul A în compartimentul B. Numărul de molecule ce trec în unitatea de timp prin orificiu (viteza de efuzie $\frac{dN}{dt}$), ținînd seama de relația (III, 11—2), este dat de expresia:

$$\frac{dN}{dt} = \frac{PS}{(2\pi m k T)^{1/2}}. \qquad \text{(III, 11—3)}$$

Relația (III, 11—3) a fost aplicată de către Knudsen pentru determinarea presiunii vaporilor de mercur[1]. Viteza de efuzie a fost evaluată prin cîntărirea cantității de mercur, condensată prin răcire, ce a trecut într-un interval de timp determinat printr-un orificiu de secțiune cunoscută. În acest mod s-a dispus de toate elementele necesare și suficiente pentru determinarea presiunii vaporilor saturați.

Relația (III, 11—3) poate fi aplicată și la determinarea maselor moleculare[2]. Într-adevăr, pentru două gaze diferite având masele moleculare M_1 și M_2, la presiune și temperatură constantă, raportul dintre vitezele de efuzie $\frac{dN_1}{dt}$ și $\frac{dN_2}{dt}$ va fi dat de expresia:

$$\frac{\frac{dN_1}{dt}}{\frac{dN_2}{dt}} = \left(\frac{M_2}{M_1}\right)^{1/2}. \qquad \text{(III, 11—4)}$$

Măsurînd cele două viteze de efuzie și cunoscînd una din masele moleculare, pe baza relației (III, 11—4) se poate evalua cealaltă.

Să introducem acum în compartimentele A și B două gaze, 1 și 2, la aceeași temperatură și presiune. Să presupunem că aceste condiții au fost astfel alese încît inegalitatea (III, 11—1) este satisfăcută. Să presupunem de asemenea că gazul 1 este mult mai ușor decît gazul 2 ($m_1 < m_2$). În momentul deschiderii orificiului începe efuzia gazului 1 din A în B și a gazului 2 din B în A, aceste două procese fiind practic independente, dată fiind absența fenomenelor de ciocniri intermoleculare în gaze rarefiate. Raportul dintre vitezele de efuzie este dat de o relație de tip (III, 11—4). Cu alte cuvinte, gazul constituit din molecule cu masă mai mică are o viteză de efuzie mai mare. Dacă, pentru concretizare, vom presupune că gazul 1 este hidrogenul și gazul 2 este oxigenul, atunci:

$$\frac{\frac{dN_{H_2}}{dt}}{\frac{dN_{O_2}}{dt}} = 4.$$

Dată fiind diferența dintre vitezele de efuzie ale celor două gaze, urmează că, la început, presiunea scade în compartimentul A și crește în compartimentul B. Ulterior, în urma efuziei gazului greu din B în A, presiunile se egalizează.

Fenomenul descris se aplică la construirea pompelor de difuzie utilizate pentru obținerea vidului înalt. Să presupunem că în compartimentul A se găsește un gaz ușor sau un amestec de gaze ușoare, iar în compartimentul B se găsesc vapori de mercur în stare de curgere. În asemenea condiții, presiunile din cele două compartimente nu mai ajung să se egalizeze, vaporii

---

[1] I. V. Radcenko, op. cit., p. 104.

[2] Erdey-Grúz Tibor, Schay Géza, „Chimie fizică teoretică", vol. I, București, 1957, p. 521.

de mercur antrenînd în mod continuu gazul uşor şi evacuînd astfel compartimentul *A*. Pentru a mări eficacitatea evacuării, vaporii de mercur care pătrund în spaţiul de evacuat sînt condensaţi prin răcire la intrarea în acesta. În scopul aducerii gazului din spaţiul evacuat în astfel de condiţii, încît inegalitatea (III, 11—1) să fie satisfăcută, este necesară evacuarea sa prealabilă pînă la 10^{-2} mm col Hg cu ajutorul unei pompe de vid preliminar.

11.3. EFUZIA TERMICĂ

Să presupunem acum că cele două compartimente *A* şi *B* se menţin la două temperaturi diferite T_A şi T_B, fiind separate printr-un perete poros *P* (fig. III—6). Să presupunem că $T_A > T_B$. Compartimentele *A* şi *B* sînt conectate la un manometru diferenţial şi pot comunica direct prin intermediul unui tub lateral, prevăzut cu un robinet *R*. Să introducem în cele două compartimente acelaşi gaz în stare de rarefiere şi să egalizăm presiunile prin deschiderea robinetului *R*. După închiderea robinetului, manometrul diferenţial arată că presiunea creşte în compartimentul *A* şi scade în compartimentul *B* datorită trecerii gazului din compartimentul rece în compartimentul cald. Acest fenomen, caracteristic gazelor pentru care condiţia (III, 11—1) este îndeplinită, poartă numele de *efect Knudsen* sau *efuzie termică*. Redăm în continuare explicaţia cinetico-moleculară a fenomenului. Condiţia de echilibru dintre cele două mase gazoase, separate prin peretele poros, se exprimă prin egalitatea vitezelor de efuzie pe unitatea de secţiune[1]. În general, dacă şi valorile presiunii gazului în cele două compartimente diferă, echilibrul se instituie dacă:

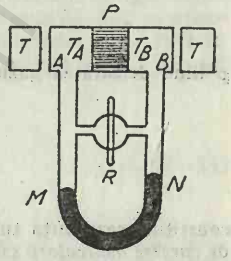


Fig. III—6. — Schiţă pentru ilustrarea fenomenului de efuzie termică.

$$\frac{P_A}{(2\pi m\, kT_A)^{1/2}} = \frac{P_B}{(2\pi m\, kT_B)^{1/2}}. \qquad \text{(III, 11—5)}$$

sau

$$\frac{P_A}{(T_A)^{1/2}} = \frac{P_B}{(T_B)^{1/2}}. \qquad \text{(III, 11—6)}$$

În momentul egalizării presiunilor la o valoare comună *P*, sistemul se dezechilibrează, astfel încît:

$$\frac{P}{(T_B)^{1/2}} > \frac{P}{(T_A)^{1/2}}.$$

Reechilibrarea se realizează prin trecerea gazului din compartimentul *B* în compartimentul *A*.

Dintre aplicaţiile fenomenului de efuzie termică menţionăm manometrul absolut al lui Knudsen ce permite măsurarea presiunilor cuprinse între 10^{-3} şi 10^{-7} torr[2].

11.4. CURGEREA MOLECULARĂ A GAZELOR PRIN TUBURI

Să considerăm doi recipienţi ce comunică prin intermediul unui tub de legătură. Introducînd un gaz rarefiat într-unul din recipienţi, acesta va curge prin tubul de legătură în celălalt recipient. Dacă diametrul tubului este inferior liberului parcurs mijlociu al moleculelor gazului, curgerea acestuia este determinată doar de ciocnirile moleculelor cu pereţii. Presupunînd suprafaţa interioară a tubului perfect reflectantă, ciocnirile moleculelor cu aceasta ar fi perfect elastice. În asemenea condiţii, viteza de curgere a gazului prin tub ar fi egală cu viteza de efuzie printr-un orificiu de secţiune egală cu secţiunea transversală a acestuia. Avînd în vedere

[1] I. V. Radcenko, op. cit., p. 108.
[2] S. Dushman, op. cit., p. 233.

că suprafața nu este perfect reflectantă, date fiind asperitățile microscopice pe care le prezintă, precum și posibilitatea ca moleculele din curentul de gaz să fie reținute un timp prin adsorbție, urmează că ciocnirile nu sînt elastice. În urma tratării cantitative a fenomenului de curgere a gazelor rarefiate prin tuburi, Knudsen[1,2] a ajuns la următoarea formulă de calcul pentru masa de gaz M ce trece într-o secundă printr-un tub de lungime l și raza secțiunii transversale r, la capetele căruia există diferența de presiune ΔP:

$$M = \frac{4}{3l} (2\pi \rho_1)^{1/2} r^3 \Delta P, \qquad \text{(III, 11—7)}$$

în care:

$$\rho_1 = \frac{\rho}{\Delta P}, \qquad \text{(III, 11—8)}$$

ρ fiind densitatea gazului. Mărimea W, definită prin relația:

$$W = \frac{3l}{4(2\pi)^{1/2} r^3}, \qquad \text{(III, 11—9)}$$

constituie rezistența tubului. Curgerea gazelor descrisă de relația (III, 11—7), poartă numele de *curgere moleculară* sau *curgere Knudsen*. Formulele (III, 11—7) și (III, 11—9) arată că viteza de curgere depinde numai de dimensiunile tubului și de diferența de presiune ΔP. Cît privește rezistența tubului, aceasta este invers proporțională cu puterea a treia a razei capilare. Acest rezultat arată că pentru evacuarea unei incinte, tuburile de legătură ale acesteia cu pompa nu trebuie să aibă o secțiune excesiv de mică. Într-adevăr, tuburile de legătură cu secțiune redusă determină un regim irațional de exploatare a pompei, sub capacitatea de evacuare proiectată. Pentru ilustrarea celor afirmate, să presupunem că pompa este astfel proiectată încît poate să evacueze 50 litri de gaz într-o secundă. Pentru tuburi de legătură avînd razele de 1 cm, 3 cm și 5 cm, vitezele de evacuare ce se calculează au respectiv valorile 1,92 l/s; 26,5 l/s și 43 l/s[1]. Pentru exploatarea în bune condiții a pompei se recomandă utilizarea tuburilor de legătură cu raza secțiunii transversale mai mare de 5 cm.

Formulele (III, 11—7) și (III, 11—9) mai prevăd că viteza de curgere este cu atît mai mare, cu cît lungimea tubului este mai mică. Prin urmare, exploatarea rațională a pompelor de vid presupune utilizarea unor tuburi de legătură cît mai scurte.

△ 11.5. VISCOZITATEA GAZELOR LA PRESIUNI JOASE

Dat fiind faptul că în gazele rarefiate, caracterizate prin condiția (III, 11—1), ciocnirile intermoleculare sînt practic inexistente, comportarea acestora fiind determinată de ciocnirile moleculelor cu pereții recipientului, noțiunea de frecare internă în sensul transportului de impuls molecular între straturile moleculare adiacente își pierde sensul. Moleculele pot comunica impuls unei plăci mobile imersată în masa gazoasă, determinînd o forță de frecare asimilabilă cu forța de frecare internă. Semnificația moleculară a coeficientului de viscozitate al gazelor, în condiții descrise de inegalitatea (III, 11—1), poate fi stabilită în mod aproximativ pornind de la relația (III, 6—3), valabilă pentru gazele la presiune obișnuită, cu observația că, independent de valoarea liberului parcurs mijlociu, parcursul molecular este în mod obligatoriu egal cu dimensiunea liniară a recipientului. Cu alte cuvinte, dacă în relația (III, 6—3) se înlocuiește liberul parcurs mijlociu cu dimensiunea liniară a recipientului, d, se obține:

$$\eta = \frac{nm\bar{c}d}{3}. \qquad \text{(III, 11—10)}$$

---

[1] I. V. Radcenko, op. cit., p. 109.
[2] M. Knudsen, *Ann. Phys.*, **28**, 75 (1909); **35**, 389 (1911).

Formula (III, 11—10) prevede o variație liniară cu presiunea pentru coeficientul de viscozitate al gazelor rarefiate. Această legătură simplă între coeficientul de viscozitate al gazelor rarefiate și presiune constituie principiul metodei de măsurare a presiunilor mici cu ajutorul manometrului lui Langmuir[1]. Aparatul se bazează pe metoda deviației pentru determinarea coeficientului de viscozitate. Se măsoară de fapt momentul de torsiune indus de către un disc rotitor într-un disc în repaus, ambele discuri fiind imersate în gazul a cărui presiune urmează a fi determinată. Aparatul se gradează direct în valori ale presiunii.

11.6. CONDUCTIBILITATEA TERMICĂ A GAZELOR LA PRESIUNI JOASE

În gaze rarefiate, caracterizate prin valori ale liberului parcurs mijlociu egale sau superioare dimensiunilor recipienților, transportul de energie cinetică moleculară nu se face prin intermediul ciocnirilor intermoleculare, ci prin intermediul ciocnirilor moleculelor cu suprafețele între care se stabilește gradientul de temperatură. În scopul stabilirii semnificației cinetico-moleculare a coeficientului de conductibilitate termică pentru gazele rarefiate, se procedează ca și în cazul anterior. Într-adevăr, dacă în relația (III, 7—7) se înlocuiește liberul parcurs mijlociu cu dimensiunea liniară a recipientului d, rezultă:

$$\lambda = \frac{nm\bar{c}d}{3} c_v . \qquad \text{(III, 11—11)}$$

Fie $T_C - T_R$, diferența dintre temperaturile la care sînt menținute suprafața caldă și cea rece, respectiv. În urma ciocnirii cu suprafața caldă, schimbul de energie nu se face complet, astfel încît moleculele reflectate sau emise de către aceasta au o energie cinetică corespunzătoare unei temperaturi T_I intermediare între T_C și T_R. Pentru a caracteriza gradul în care moleculele ce părăsesc suprafața caldă preiau energia cinetică a acesteia, Knudsen a introdus o mărime, α, denumită *coeficient de acomodare*, definită prin relația [2]

$$\alpha = \frac{T_I - T_R}{T_C - T_R} . \qquad \text{(III, 11—12)}$$

Ținînd seama de acomodarea moleculelor, urmează că energia transferată în unitatea de timp pe unitatea de suprafață este mai mică decît cea corespunzătoare diferenței de temperatură $T_C - T_R$ și trebuie să fie corectată cu coeficientul α. În asemenea condiții, se obține următoarea expresie corectată a conductivității termice, riguros valabilă pentru gazele monoatomice:

$$\lambda = \alpha \frac{nm\bar{c}d}{3} c_v . \qquad \text{(III, 11—13)}$$

Într-adevăr, presupunînd că moleculele preiau integral energia suprafeței calde, pentru o valoare a distanței dintre suprafețele caldă și rece egală cu unitatea, rezultă:

$$\frac{dQ}{dt} = - \frac{nm\bar{c}d}{3} c_v (T_C - T_R) .$$

Luînd acum în considerare acomodarea moleculelor, se obține:

$$\frac{dQ}{dt} = - \frac{nm\bar{c}d}{3} c_v (T_I - T_R) = - \frac{\alpha nm\bar{c}d}{3} c_v (T_C - T_R) .$$

[1] I. LANGMUIR, *Phys. Rev.*, **1**, 337 (1913).
[2] S. DUSHMAN, op. cit., p. 49.

Comparînd acest rezultat cu legea lui Fourier (III, 3—1), se obține relația (III, 11—13). Pentru $T_I = T_C$, $\alpha = 1$ și formula (III, 11—13) se reduce la formula (III, 11—11). În cazul moleculelor biatomice, expresia ce se obține pentru conductivitatea termică este asemănătoare, coeficientul α avînd însă o semnificație mai complexă[1].

Ca și coeficientul de viscozitate, conductivitatea termică a gazelor rarefiate la temperatură constantă depinde liniar de presiune. Această relație între cele două proprietăți ale gazului rarefiat a fost aplicată de către Pirani la construirea manometrului ce-i poartă numele[2]. Aparatul constă dintr-un tub din sticlă în care se găsește un fir străbătut de curent electric, imersat în gazul a cărui presiune urmează a fi determinată. Practic se măsoară rezistența electrică a firului, proprietate proporțională cu temperatura acestuia. Temperatura firului va fi cu atît mai scăzută cu cît conductivitatea termică (și presiunea cu care aceasta este proporțională) va fi mai mare. Ca și manometrul Langmuir, manometrul Pirani se gradează direct în valori ale presiunii.

Teoria elementară a fenomenelor de transport, bazată pe descrierea acestora cu ajutorul legii de distribuție maxwelliană a vitezelor și a consecințelor sale, a permis tratarea fenomenelor de transport directe dintr-un punct de vedere unitar. Coeficienții de transport calculați pe baza acesteia, după cum s-a arătat, nu prezintă în toate cazurile o concordanță ireproșabilă cu experiența. Teoria elementară redă, după cum am văzut, oarecum forțat fenomenul de autodifuzie. Cît privește fenomenele de transport cuplate, acestea nu pot fi cuprinse în cadrul relativ restrîns al teoriei. Pentru redarea elementară a fenomenului de termodifuzie au fost elaborate modele teoretice ad hoc, dintre care și cel al lui Fürth înainte prezentat. Pentru eliminarea acestor neajunsuri a fost elaborată o teorie mai generală care cuprinde dintr-un punct de vedere unitar toate fenomenele de transport (atît cele directe, cît și cele cuplate, cum este termodifuzia) și conduce la expresii pentru calculul coeficienților de transport capabile să redea cît mai fidel datele experimentale. Prezentarea acestei teorii formează obiectul capitolului următor.

---

[1] S. Dushman, op. cit., p. 50.
[2] M. Pirani, *Verhandl. deutsch. phys. Ges.*, **8**, 686 (1906).

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY

Capitolul IV

TEORIA RIGUROASĂ A FENOMENELOR DE TRANSPORT

1. ECUAȚIA LUI BOLTZMANN

Pentru caracterizarea comportării sistemelor gazoase în condiții de neechilibru, vom utiliza o funcție de distribuție $f_i(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{p}_i, t)$ ce se definește ca numărul de molecule de specia i dintr-un amestec de gaze care, la momentul t, se găsesc în unitatea de volum a spațiului coordonatelor în jurul extremității vectorului $\boldsymbol{r}$ și în unitatea de volum a spațiului impulsurilor în jurul extremității vectorului $\boldsymbol{p}_i$. În locul funcției $f_i(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{p}_i, t)$, se poate utiliza funcția $f_i(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{v}_i, t)$. Aceste funcții sînt mai generale decît funcția de distribuție maxwelliană a vitezelor avînd forma $f_i(\boldsymbol{v}_i)$, caracteristică stărilor de echilibru. Funcția $f_i(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{p}_i, t)$ reprezintă soluția ecuației integro-diferențiale a lui Boltzmann[1]. Pentru stabilirea acesteia, au fost introduse următoarele ipoteze simplificatoare[2] :

1 — moleculele gazelor se supun legilor mecanicii clasice;

2 — moleculele sînt sferice, deci fără structură;

3 — amestecul de gaze este atît de diluat încît între corpuscule au loc numai ciocniri binare;

4 — forțele de interacție moleculară acționează la distanțe mici.

Vom desfășura deci calculele considerînd că ciocnirile sînt instantanee, adică timpul dintre două ciocniri consecutive este mult mai mare decît durata unei ciocniri. Avînd în vedere cea de-a doua ipoteză ce va fi pusă la baza calculelor, vom considera în cele ce urmează un amestec de gaze, monoatomice într-o stare de neechilibru. Pentru fiecare gaz din amestec se poate defini cîte o funcție de distribuție $f_i(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{p}_i, t)$, astfel încît numărul de molecule din gazul i ce se găsesc la momentul t în elementul de volum $\mathrm{d}\boldsymbol{r}\,\mathrm{d}\boldsymbol{p}_i(\mathrm{d}\boldsymbol{r}\,\mathrm{d}\boldsymbol{p}_i = \mathrm{d}x\,\mathrm{d}y\,\mathrm{d}z\,\mathrm{d}p_{ix}\,\mathrm{d}p_{iy}\,\mathrm{d}p_{iz})$ este egal cu $f_i(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{p}_i, t)\mathrm{d}\boldsymbol{r}\,\mathrm{d}\boldsymbol{p}_i$. Să admitem că asupra moleculelor de specia i acționează o forță externă $\boldsymbol{X}_i$. Moleculele care la un moment dat se vor găsi în elementul de volum generalizat $\mathrm{d}\boldsymbol{r}\,\mathrm{d}\boldsymbol{p}_i$ în jurul punctului $(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{p}_i)$, în absența ciocnirilor se vor deplasa astfel încît, după un interval de timp $\mathrm{d}t$, vectorii de poziție și impuls devin, respectiv, $\boldsymbol{r} + \dfrac{\boldsymbol{p}_i}{m}\,\mathrm{d}t$ și $\boldsymbol{p}_i + \boldsymbol{X}_i\,\mathrm{d}t$. Avînd în vedere că, în condițiile date, alte molecule nu realizează aceste valori ale poziției și impulsului,

$$f_i\left(\boldsymbol{r} + \frac{\boldsymbol{p}_i}{m_i}\,\mathrm{d}t,\ \boldsymbol{p}_i + \boldsymbol{X}_i\mathrm{d}t,\ t+\mathrm{d}t\right)\mathrm{d}\boldsymbol{r}\,\mathrm{d}\boldsymbol{p}_i - f_i(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{p}_i, t)\mathrm{d}\boldsymbol{r}\,\mathrm{d}\boldsymbol{p}_i = 0 \qquad \text{(IV, 1–1)}$$

sau

$$\frac{\partial f_i}{\partial t}\,\mathrm{d}\boldsymbol{r}\,\mathrm{d}\boldsymbol{p}_i\,\mathrm{d}t + \frac{\boldsymbol{p}_i}{m_i}\cdot\frac{\partial f_i}{\partial \boldsymbol{r}}\,\mathrm{d}\boldsymbol{r}\,\mathrm{d}\boldsymbol{p}_i\mathrm{d}t + \boldsymbol{X}_i\cdot\frac{\partial f_i}{\partial \boldsymbol{p}_i}\,\mathrm{d}\boldsymbol{r}\,\mathrm{d}\boldsymbol{p}_i\mathrm{d}t = 0. \qquad \text{(IV, 1–2)}$$

În urma ciocnirilor, în intervalul de timp $\mathrm{d}t$, un anumit număr de molecule părăsesc elementul de volum $\mathrm{d}\boldsymbol{r}\,\mathrm{d}\boldsymbol{p}_i$, în timp ce alt număr de molecule pătrund în acest element. Fie $\Gamma_{ij}^{(-)}$, numărul de molecule de specia i care, în unitatea de timp și pe unitatea de volum, părăsesc elementul de volum $\mathrm{d}\boldsymbol{r}\,\mathrm{d}\boldsymbol{p}_i$, datorită ciocnirilor cu moleculele de specia j. Evident, numărul de molecule care în intervalul de timp $\mathrm{d}t$ părăsesc elementul de volum $\mathrm{d}\boldsymbol{r}\,\mathrm{d}\boldsymbol{p}_i$, în urma ciocnirilor cu moleculele

---

[1] L. Boltzmann, *Wien. Ber.*, 66, 275 (1872).

[2] C. F. Curtiss, „Physical Chemistry an Advanced Treatise", editat de H. Eyring, D. Henderson, W. Jost, New York, San Francisco, London, 1974, p. 97.

j, este egal cu $\Gamma_{ij}^{(-)}\mathrm{d}\boldsymbol{r}\,\mathrm{d}\boldsymbol{p}_i\,\mathrm{d}t$. În mod analog, numărul de molecule care, în intervalul de timp $\mathrm{d}t$, intră în elementul de volum $\mathrm{d}\boldsymbol{r}\,\mathrm{d}\boldsymbol{p}_i$ este egal cu $\Gamma_{ij}^{(+)}\mathrm{d}\boldsymbol{r}\,\mathrm{d}\boldsymbol{p}_i\mathrm{d}t$. În acest produs, $\Gamma_{ij}^{(+)}$ reprezintă numărul de molecule de specia i care, în unitatea de timp și pe unitatea de volum, intră în elementul de volum $\mathrm{d}\boldsymbol{r}\mathrm{d}\boldsymbol{p}_i$, datorită ciocnirilor cu moleculele j. Ținînd deci seama de ciocnirile intermoleculare, urmează că ecuația (IV, 1—2) trebuie corectată și adusă la forma :

$$\frac{\partial f_i}{\partial t}\,\mathrm{d}\boldsymbol{r}\mathrm{d}\boldsymbol{p}_i\mathrm{d}t + \frac{\boldsymbol{p}_i}{m_i}\cdot\frac{\partial f_i}{\partial \boldsymbol{r}}\,\mathrm{d}\boldsymbol{r}\,\mathrm{d}\boldsymbol{p}_i\mathrm{d}t + \boldsymbol{X}_i\cdot\frac{\partial f_i}{\partial \boldsymbol{p}_i}\,\mathrm{d}\boldsymbol{r}\,\mathrm{d}\boldsymbol{p}_i\mathrm{d}t = \sum_j\left[\Gamma_{ij}^{(+)} - \Gamma_{ij}^{(-)}\right]\mathrm{d}\boldsymbol{r}\mathrm{d}\boldsymbol{p}_i\mathrm{d}t \qquad \text{(IV, 1—3)}$$

sau, împărțind cu $\mathrm{d}\boldsymbol{r}\,\mathrm{d}\boldsymbol{p}_i\,\mathrm{d}t$, :

$$\frac{\partial f_i}{\partial t} + \frac{\boldsymbol{p}_i}{m_i}\cdot\frac{\partial f_i}{\partial \boldsymbol{r}} + \boldsymbol{X}_i\cdot\frac{\partial f_i}{\partial \boldsymbol{p}_i} = \sum_j\left[\Gamma_{ij}^{(+)} - \Gamma_{ij}^{(-)}\right] \qquad \text{(IV, 1—4)}$$

Mărimile $\Gamma_{ij}^{(+)}$ și $\Gamma_{ij}^{(-)}$ poartă numele de *integrale de ciocnire*[1]. Pentru evaluarea acestora, să considerăm ciocnirea dintre o moleculă i și moleculele j (fig. IV, 1).

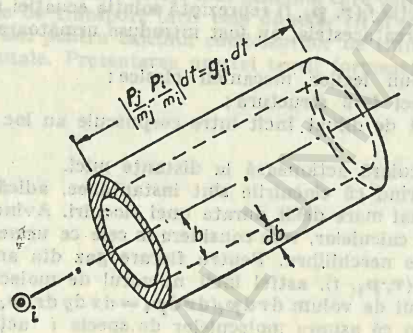


Fig. IV—1. — Schema ciocnirii dintre o moleculă de specia i și molecule din specia j.

Moleculele din specia j care ciocnesc o moleculă din specia i în intervalul de timp $\mathrm{d}t$, pentru valori ale parametrului de ciocnire cuprinse între b și $b + \mathrm{d}b$, viteza relativă de deplasare a moleculei j față de molecula i fiind $\boldsymbol{g}_{ji}$, definită prin relația

$$\boldsymbol{g}_{ji} = \frac{\boldsymbol{p}_j}{m_j} - \frac{\boldsymbol{p}_i}{m_i}, \qquad \text{(IV, 1—5)}$$

se găsesc în volumul elementar $2\pi\, b\,\mathrm{d}b\,\boldsymbol{g}_{ji}\,\mathrm{d}t$. Numărul de ciocniri al unei molecule i cu moleculele j în intervalul de timp $\mathrm{d}t$, pentru valori ale parametrului de ciocnire cuprinse între b și $b+\mathrm{d}b$, viteza relativă fiind $\boldsymbol{g}_{ji}$, va fi dat de expresia :

$$2\pi f_j(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{p}_j, t)\, g_{ji}\, b\,\mathrm{d}b\,\mathrm{d}t.$$

Numărul total de ciocniri al unei molecule de specia i în unitatea de timp, independent de valorile parametrului de ciocnire și vitezei relative, se obține din expresia precedentă prin împărțire cu $\mathrm{d}t$ și integrare în raport cu b și $\boldsymbol{p}_j$. Acest număr este, prin urmare, egal cu :

$$2\pi\iint f_j(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{p}_j, t)\, g_{ji} b\,\mathrm{d}b\,\mathrm{d}\boldsymbol{p}_j.$$

[1] J. O. Hirschfelder, Ch. F. Curtiss, R. B. Bird, op. cit., p. 445.

Cum în unitatea de volum generalizat se găsesc $f_i(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{p}_i, t)$ molecule din specia i, urmează că numărul de ciocniri binare între speciile moleculare i și j în intervalul de timp dt și volumul $d\boldsymbol{r}d\boldsymbol{p}_i$, în urma cărora moleculele de specia i părăsesc elementul de volum $d\boldsymbol{r}d\boldsymbol{p}_i$, $\Gamma_{ij}^{(-)}d\boldsymbol{r}d\boldsymbol{p}_i dt$ este dat de relația:

$$\Gamma_{ij}^{(-)}d\boldsymbol{r}\,d\boldsymbol{p}_i\,dt = 2\pi\,d\boldsymbol{r}\,d\boldsymbol{p}_i\,dt\iint f_j(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{p}_j, t)f_i(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{p}_i, t)g_{ji}\,b\,db\,d\boldsymbol{p}_j \qquad \text{(IV, 1—6)}$$

sau, împărțind cu $d\boldsymbol{r}\,d\boldsymbol{p}_i\,dt$,

$$\Gamma_{ij}^{(-)} = 2\pi\iint f_j f_i g_{ji}\,b\,db\,d\boldsymbol{p}_j. \qquad \text{(IV, 1—7)}$$

Numărul de molecule din specia i care, în urma ciocnirilor cu moleculele din specia j, pătrund pe unitatea de timp în unitatea de volum din $d\boldsymbol{r}\,d\boldsymbol{p}_i$, $\Gamma_{ij}^{(+)}$, poate fi evaluat în mod analog, specificînd că, în calcule, trebuie introduse funcțiile de distribuție ale moleculelor în stări ulterioare ciocnirii. Fie $f_i'(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{p}_i', t)$ și $f_j'(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{p}_j', t)$ aceste funcții. Pentru desfășurarea în continuare a calculelor este necesară încă o scurtă incursiune în mecanica ciocnirilor. Să considerăm în acest scop ciocnirea binară între moleculele de tip i și j.

A. Viteza de deplasare a centrului de masă al sistemului format din cele două particule este, prin definiție, dată de relația:

$$\boldsymbol{c} = \frac{m_i\boldsymbol{v}_i + m_j\boldsymbol{v}_j}{m_i + m_j} = \frac{m_i\boldsymbol{v}_i' + m_j\boldsymbol{v}_j'}{m_i + m_j} \qquad \text{(IV, 1—8)}$$

în care $\boldsymbol{v}_i$ și $\boldsymbol{v}_j$ reprezintă vitezele de deplasare ale particulelor individuale. Cum vitezele relative inițială $\boldsymbol{g}_{ji}$ și finală $\boldsymbol{g}_{ji}'$ se definesc cu ajutorul expresiilor:

$$\begin{aligned} \boldsymbol{g}_{ji} &= \boldsymbol{v}_j - \boldsymbol{v}_i = -\boldsymbol{g}_{ij}, \\ \boldsymbol{g}_{ji}' &= \boldsymbol{v}_j' - \boldsymbol{v}_i' = -\boldsymbol{g}_{ij}', \end{aligned} \qquad \text{(IV, 1—9)}$$

rezultă că:

$$\begin{aligned} |\boldsymbol{g}_{ji}| &= |\boldsymbol{g}_{ij}|, \\ |\boldsymbol{g}_{ji}'| &= |\boldsymbol{g}_{ij}'|. \end{aligned} \qquad \text{(IV, 1—10)}$$

Pe baza relațiilor (IV, 1—8) și (IV, 1—9), se obțin expresiile:

$$\begin{aligned} \boldsymbol{v}_i &= \boldsymbol{c} + M_j\boldsymbol{g}_{ij}, \\ \boldsymbol{v}_j &= \boldsymbol{c} + M_i\boldsymbol{g}_{ji}, \end{aligned} \qquad \text{(IV, 1—11)}$$

$$\begin{aligned} \boldsymbol{v}_i' &= \boldsymbol{c} + M_j\boldsymbol{g}_{ij}', \\ \boldsymbol{v}_j' &= \boldsymbol{c} + M_i\boldsymbol{g}_{ji}', \end{aligned} \qquad \text{(IV, 1—12)}$$

în care:

$$M_i = \frac{m_i}{m_i + m_j}, \qquad \text{(IV, 1—13)}$$

$$M_j = \frac{m_j}{m_i + m_j}.$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Ținînd seama de legea conservării energiei:

$$\frac{1}{2}(m_i v_i^2 + m_j v_j^2) = \frac{1}{2}(m_i v_i'^2 + m_j v_j'^2) \qquad \text{(IV, 1—14)}$$

și de expresiile:

$$\frac{1}{2}(m_i v_i^2 + m_j v_j^2) = \frac{1}{2}(m_i + m_j)(c^2 + M_i M_j g_{ij}^2), \qquad \text{(IV, 1—15)}$$

$$\frac{1}{2}(m_i v_i'^2 + m_j v_j'^2) = \frac{1}{2}(m_i + m_j)(c^2 + M_i M_j g_{ij}'^2), \qquad \text{(IV, 1—16)}$$

obținem:

$$g_{ij} = g'_{ij}. \qquad \text{(IV, 1—17)}$$

B. Reluînd geometria ciocnirii binare (fig. IV, 2) se observă că dreapta $O'K$ ce conține segmentul OO' reprezentînd distanța minimă dintre centrele celor două corpuri, este bisectoarea unghiului dintre asimptotele la traiectoria moleculei considerate mobile, înainte și după ciocnire.

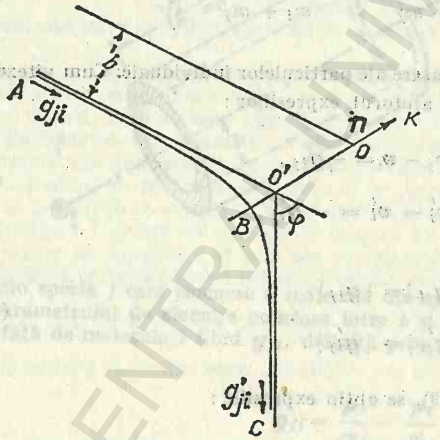


Fig. IV—2. — Schița ciocnirii binare pentru stabilirea relației între g_{ji} și g'_{ji}.

Unghiul dintre asimptote este evident egal cu unghiul dintre vitezele relative g_{ji} și g'_{ji}. Fie $\overrightarrow{OK} = n$, versorul direcției $\overline{OO'}$. Vitezele relative g_{ij} și g'_{ij} au componente egale și de semn contrar pe direcția n. În ce privește componentele normale pe direcția n, acestea sînt egale între ele. Date fiind cele arătate, rezultă:

$$g_{ji} - g'_{ji} = 2(g_{ji} \cdot n)n = -2(g_{ij} \cdot n)n. \qquad \text{(IV, 1—18)}$$

Avînd în vedere acest ultim rezultat, pe baza relațiilor (IV, 1—11) și (IV, 1—12), se obțin expresiile:

$$v'_i - v_i = 2M_j(g_{ji} \cdot n)n = -2M_j(g'_{ji} \cdot n)n \qquad \text{(IV, 1—19)}$$

$$v'_j - v_j = -2M_i(g_{ji} \cdot n)n = 2M_i(g'_{ji} \cdot n)n \qquad \text{(IV, 1—20)}$$

BCU AS CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

C. Legătura dintre produsele $d\boldsymbol{v}_i' d\boldsymbol{v}_j'$ și $d\boldsymbol{v}_i d\boldsymbol{v}_j$ este dată de relația:

$$d\boldsymbol{v}_i' d\boldsymbol{v}_j' = |J| d\boldsymbol{v}_i d\boldsymbol{v}_j \qquad \text{(IV, 1—21)}$$

în care J este iacobianul transformării de la coordonatele $\boldsymbol{v}_i'\boldsymbol{v}_j'$ la coordonatele $\boldsymbol{v}_i\boldsymbol{v}_j$. Cum

$$J = \frac{\partial(\boldsymbol{v}_i', \boldsymbol{v}_j')}{\partial(\boldsymbol{v}_i, \boldsymbol{v}_j)} = \begin{vmatrix} \frac{\partial \boldsymbol{v}_i'}{\partial \boldsymbol{v}_i} & \frac{\partial \boldsymbol{v}_j'}{\partial \boldsymbol{v}_i} \\ \frac{\partial \boldsymbol{v}_i'}{\partial \boldsymbol{v}_j} & \frac{\partial \boldsymbol{v}_j'}{\partial \boldsymbol{v}_j} \end{vmatrix}, \qquad \text{(IV, 1—22)}$$

urmează că transformarea poate fi realizată utilizînd relațiile (IV, 1—19) și (IV, 1—20) pentru calculul derivatelor parțiale ce figurează în determinantul funcțional din (IV, 1—22). Tratînd mărimea $\boldsymbol{n}$ drept o constantă, rezultă că $J = J(\boldsymbol{n}, m_i, m_j)$. Vitezele $\boldsymbol{v}_i$ și $\boldsymbol{v}_j$ pot fi obținute în funcție de vitezele $\boldsymbol{v}_i'$ și $\boldsymbol{v}_j'$ din relațiile (IV, 1—19) și (IV, 1—20) prin intervertirea accentelor. În asemenea condiții, iacobianul transformării inverse J' este egal cu iacobianul transformării directe J. Avînd în vedere cele arătate, precum și relația dintre iacobianul transformării directe și iacobianul transformării inverse:

$$J = \frac{1}{J'},$$

urmează că $J = \pm 1$. Introducînd acest rezultat în (IV, 1—22), se obține:

$$d\boldsymbol{v}_i' d\boldsymbol{v}_j' = d\boldsymbol{v}_i d\boldsymbol{v}_j \qquad \text{(IV, 1—23)}$$

sau expresia echivalentă:

$$d\boldsymbol{p}_i' d\boldsymbol{p}_j' = d\boldsymbol{p}_i d\boldsymbol{p}_j. \qquad \text{(IV, 1—24)}$$

Avînd în vedere relațiile (IV, 1—10) și (IV, 1—24), precum și faptul că, pe baza legii conservării momentului unghiular, $b = b'$, se obține pentru $\Gamma_{ij}^{(+)}$ o expresie analoagă cu (IV, 1—7) de forma:

$$\Gamma_{ij}^{(+)} = 2\pi \int f_i' f_j' g_{ij} b \, db \, d\boldsymbol{p}_j. \qquad \text{(IV, 1—25)}$$

Pe baza relațiilor (IV, 1—7) și (IV, 1—25), ecuația (IV, 1—4) ia forma:

$$\frac{\partial f_i}{\partial t} + \frac{1}{m_i}\left(\boldsymbol{p}_i \cdot \frac{\partial f_i}{\partial \boldsymbol{r}_i}\right) + \boldsymbol{X}_i \cdot \frac{\partial f_i}{\partial \boldsymbol{p}_i} = 2\pi \sum_j \iint (f_i' f_j' - f_i f_j) g_{ij} b \, db \, d\boldsymbol{p}_j. \qquad \text{(IV, 1—26)}$$

Aceasta este ecuația integro-diferențială a lui Boltzmann care descrie comportarea generală a sistemelor în condiții de neechilibru. Dacă în locul funcției $f_i(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{p}_i, t)$ se introduce funcția $f_i(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{v}_i, t)$, $\boldsymbol{v}_i$ fiind vectorul viteză al moleculei de specie i, ecuația lui Boltzmann se retranscrie în forma:

$$\frac{\partial f_i}{\partial t} + \boldsymbol{v}_i \cdot \frac{\partial f_i}{\partial \boldsymbol{r}} + \frac{1}{m_i}\left(\boldsymbol{X}_i \cdot \frac{\partial f_i}{\partial \boldsymbol{v}_i}\right) = 2\pi \sum_j \iint (f_i' f_j' - f_i f_j) g_{ij} b \, db \, d\boldsymbol{v}_j. \qquad \text{(IV, 1—27)}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

O altă variantă a ecuației lui Boltzmann se obține dacă în calculul integralelor de ciocnire, se introduce o restricție suplimentară referitoare la unghiul dintre planul traiectoriei și un plan fix. În prima etapă a calculului, se evaluează volumul elementar în care se găsesc moleculele de specia j care ciocnesc o moleculă din specia i în intervalul de timp dt, pentru valori ale parametrului de ciocnire cuprinse între b și $b + db$, viteza relativă a moleculei j față de molecula i fiind egală cu g_{ij}, iar unghiul dintre planul determinat de vectorii g_{ji} și n și un plan fix ce conține vectorul g_{ji} fiind cuprins între ε și $\varepsilon + d\varepsilon$. Acest volum elementar este egal cu $g_{ij}\, b\, db\, d\varepsilon$. Ținînd seama de cele arătate, pentru un amestec binar, în locul ecuației (IV, 1—27) se poate scrie:

$$\frac{\partial f_i}{\partial t} + v_i \cdot \frac{\partial f_i}{\partial r} + F_i \cdot \frac{\partial f_i}{\partial v_i} = \iiint (f_i' f_j' - f_i f_j)\, g_{ij}\, b\, db\, d\varepsilon\, dv_j, \qquad \text{(IV, 1—28)}$$

în care $F_i = \dfrac{X_i}{m_i}$.

Avînd în vedere că vectorul n este un vector unitar și că unghiurile $\frac{1}{2}(\pi - \varphi)$ și ε sînt unghiuri polare ale direcției sale (fig. IV, 2), rezultă că dn reprezintă un unghi solid elementar.

$$dn = \sin\frac{1}{2}(\pi - \varphi)\, d\left(\frac{1}{2}\varphi\right) d\varepsilon = \frac{1}{2}\cos\left(\frac{1}{2}\varphi\right) d\varphi\, d\varepsilon = \frac{1}{2}\,\frac{\cos\frac{1}{2}\varphi}{\left|\frac{\partial b}{\partial \varphi}\right|}\, db\, d\varepsilon. \qquad \text{(IV, 1—29)}$$

Punînd

$$g_{ij}\, b\, db\, d\varepsilon = k_{ij}\, dn, \qquad \text{(IV, 1—30)}$$

în care

$$k_{ij} = \frac{2 g_{ij} \left|\frac{\partial b}{\partial \varphi}\right|}{\cos\frac{1}{2}\varphi}, \qquad \text{(IV, 1—31)}$$

ecuația (IV, 1—28) se poate transcrie în forma:

$$\frac{\partial f_i}{\partial t} + v_i \cdot \frac{\partial f_i}{\partial r} + F_i \cdot \frac{\partial f_i}{\partial v_i} = \iint (f_i' f_j' - f_i f_j)\, k_{ij}\, dn\, dv_j. \qquad \text{(IV, 1—32)}$$

Ecuația (IV, 1—32) poate fi particularizată pentru un gaz unitar. În acest scop, în locul funcțiilor f_i și f_j se introduc funcțiile f_1 și f după cum urmează:

$$f_i = f_1(v_1, r, t),$$

$$f_j = f(v, r, t)$$

și se înlocuiește mărimea k_{ij} cu mărimea k_1 corespunzătoare unei singure specii moleculare. Diferența între funcțiile f_1 și f se justifică ținînd seama că ciocnirea presupune viteze moleculare diferite, chiar dacă particulele sînt identice. Avînd în vedere cele arătate, ecuația lui Boltzmann

pentru un gaz singular ia forma:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \boldsymbol{v} \cdot \frac{\partial f}{\partial \boldsymbol{r}} + \boldsymbol{F} \cdot \frac{\partial f}{\partial \boldsymbol{v}} = \iint (f f_1' - f f_1) k_1 \, d\boldsymbol{n} \, d\boldsymbol{v}_1 \qquad \text{(IV, 1—33)}$$

sau, utilizînd operatorul $\mathfrak{D}$ definit după cum urmează:

$$\mathfrak{D} = \frac{\partial}{\partial t} + \boldsymbol{v} \cdot \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{r}} + \boldsymbol{F} \cdot \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{v}}, \qquad \text{(IV, 1—34)}$$

ecuația (IV, 1—33) se transcrie în varianta prescurtată:

$$\mathfrak{D} f = \iint (f f_1' - f f_1) k_1 \, d\boldsymbol{n} \, d\boldsymbol{v}_1. \qquad \text{(IV, 1—35)}$$

Dintre lucrările cu caracter monografic în care se prezintă în mod detaliat rezolvarea ecuației lui Boltzmann și teoria cinetico-moleculară riguroasă a fenomenelor de transport, menționăm pe cele datorate lui Chapman și Cowling [1] și Hirschfelder și colaboratorii [2]. Sprijinindu-ne pe aceste lucrări de referință, vom căuta în cele ce urmează să prezentăm unele elemente de teorie avansată a fenomenelor de transport în gaze.

2. SOLUȚIA ECUAȚIEI LUI BOLTZMANN PENTRU CONDIȚII DE ECHILIBRU

Ne propunem în continuare să arătăm că, la echilibru, funcția de distribuție $f_i(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{v}_i, t)$ se reduce la o funcție de distribuție maxwelliană a vitezelor. În acest scop, să observăm că, la echilibru, dată fiind repartiția uniformă a gazului, $\frac{\partial f_i}{\partial \boldsymbol{r}} = 0$. Să presupunem de asemenea că forța externă $\boldsymbol{X}_i$ are o valoare foarte mică. În asemenea condiții, funcția de distribuție a lui Boltzmann ia forma simplă $f_i(\boldsymbol{v}_i, t)$, iar ecuația (IV, 1—27) devine:

$$\frac{\partial f_i}{\partial t} = 2\pi \sum_j \iint (f_i' f_j' - f_i f_j) g_{ij} \, b \, db \, d\boldsymbol{v}_i. \qquad \text{(IV, 2—1)}$$

Să introducem în continuare funcția:

$$H = \sum_i \int f_i(\boldsymbol{v}_i, t) \ln f_i(\boldsymbol{v}_i, t) \, d\boldsymbol{v}_i, \qquad \text{(IV, 2—2)}$$

cunoscută ca funcția H a lui Boltzmann. Prin derivarea acesteia în raport cu timpul, rezultă:

$$\frac{\partial H}{\partial t} = \sum_i (1 + \ln f_i) \frac{\partial f_i}{\partial t} \, d\boldsymbol{v}_i \qquad \text{(IV, 2—3)}$$

---

[1] S. Chapman, T. G. Cowling, op. cit.
[2] J. O. Hirschfelder, Ch. F. Curtiss, R. B. Bird, op. cit.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

și, ținînd seama de (IV, 2—1),

$$\frac{\partial H}{\partial t} = 2\pi \sum_i \sum_j \iiint (1 + \ln f_i)\,(f_i' f_j' - f_i f_j)\, g_{ij}\, b\, db\, dv_i\, dv_j. \qquad \text{(IV, 2—4)}$$

Prin permutarea indicilor i și j din relația (IV, 2—4), se obține de asemenea funcția $\frac{\partial H}{\partial t}$, așa încît:

$$\frac{\partial H}{\partial t} = 2\pi \sum_i \sum_j \iiint (1 + \ln f_j)\,(f_i' f_j' - f_i f_j)\, g_{ij}\, b\, db\, dv_i\, dv_j. \qquad \text{(IV, 2—5)}$$

Semisuma expresiilor (IV, 2—4) și (IV, 2—5) este de asemenea egală cu $\frac{\partial H}{\partial t}$:

$$\frac{\partial H}{\partial t} = \pi \sum_i \sum_j \iiint (2 + \ln f_i f_j)\,(f_i' f_j' - f_i f_j)\, g_{ij}\, b\, db\, dv_i\, dv_j. \qquad \text{(IV, 2—6)}$$

Înlocuind în această expresie produsul funcțiilor de distribuție înainte de ciocnire, $f_i f_j$, cu produsul aceleiași funcții după ciocnire, $f_i' f_j'$, și avînd în vedere că, după cum s-a arătat, $g_{ij} = g_{ij}'$, $b = b'$, $dv_i\, dv_j = dv_i'\, dv_j'$, se obține din nou funcția $\frac{\partial H}{\partial t}$:

$$\frac{\partial H}{\partial t} = \pi \sum_i \sum_j \iiint (2 + \ln f_i' f_j')\,(f_i f_j - f_i' f_j')\, g_{ij}\, b\, db\, dv_i\, dv_j =$$

$$= -\pi \sum_i \sum_j \iiint (2 + \ln f_i' f_j')\,(f_i' f_j' - f_i f_j)\, g_{ij}\, b\, db\, dv_i'\, dv_j'. \qquad \text{(IV, 2—7)}$$

Semisuma expresiilor (IV, 2—6) și (IV, 2—7) conduce de asemenea la funcția $\frac{\partial H}{\partial t}$, astfel încît:

$$\frac{\partial H}{\partial t} = \frac{\pi}{2} \sum_i \sum_j \iiint \ln \frac{f_i f_j}{f_i' f_j'}\,(f_i' f_j' - f_i f_j)\, g_{ij}\, b\, db\, dv_i\, dv_j \qquad \text{(IV, 2—8)}$$

sau

$$\frac{\partial H}{\partial t} = -\frac{\pi}{2} \sum_i \sum_j \iiint \ln \frac{f_i' f_j'}{f_i f_j}\,(f_i' f_j' - f_i f_j)\, g_{ij}\, b\, db\, dv_i\, dv_j. \qquad \text{(IV, 2—9)}$$

Analiza acestui rezultat arată că, atît pentru $f_i' f_j' > f_i f_j$, cît și pentru $f_i' f_j' < f_i f_j$, funcția $\frac{\partial H}{\partial t}$ este negativă. La echilibru, cînd $f_i' f_j' = f_i f_j$, funcția $\frac{\partial H}{\partial t}$ se anulează. Rezultatele obținute arată că, dacă gazul este neuniform, evoluția acestuia în timp este însoțită de scăderea funcției H care, la echilibru, are valoarea minimă, adică:

$$\frac{\partial H}{\partial t} \leqslant 0. \qquad \text{(IV, 2—10)}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Condiția de echilibru poate fi exprimată prin oricare din relațiile:

$$\frac{\partial H}{\partial t} = 0, \tag{IV, 2—11}$$

$$f_i' f_j' = f_i f_j \tag{IV, 2—12}$$

și

$$\ln f_i' + \ln f_j' = \ln f_i + \ln f_j. \tag{IV, 2—13}$$

Din relațiile (IV, 2—11) și (IV, 2—2), rezultă că, la echilibru, funcția f_i nu mai depinde de timp ci doar de viteza speciei moleculare i. Condiția $\frac{\partial f_i}{\partial t} = 0$ arată că, la echilibru, ciocnirile în totalitatea lor nu influențează funcția de distribuție f_i. Mai mult decît atît, condiția de echilibru presupune anularea integrantului din partea dreaptă a relației (IV, 2—1), cu alte cuvinte, la echilibru, numărul de molecule ce părăsesc un element de volum, în urma ciocnirilor, este compensat de numărul de molecule care intră în același element de volum. Acest rezultat reprezintă un caz particular al principiului echilibrului detaliat [1].

Relația (IV, 2—10), cu specificația că menținerea stării de echilibru este condiționată de echilibrul detaliat, constituie conținutul teoremei H a lui Boltzmann, demonstrată în considerațiile anterioare [2].

Potrivit relației (IV, 2—13), logaritmul funcției de distribuție corespunzătoare echilibrului este un invariant sumațional de ciocnire. Acest rezultat poate fi generalizat, exprimînd logaritmul funcției de distribuție sub forma unei combinații liniare a celor trei invarianți sumaționali de ciocnire, masa m_i, impulsul liniar $m_i \boldsymbol{v}_i$ și energia cinetică $\frac{m_i v_i^2}{2}$.

$$\ln f_i = a_i m_i + \boldsymbol{b}.\,(m\boldsymbol{v}_i) + C_i \frac{m_i v_i^2}{2}$$

sau, în general, renunțînd la indici,

$$\ln f = am + \boldsymbol{b}.\,(m\boldsymbol{v}) + C \cdot \frac{mv^2}{2}, \tag{IV, 2—14}$$

în care a și C sînt constante scalare, iar $\boldsymbol{b}$ o constantă vectorială. Fie α, β și γ, componentele vectorului $\boldsymbol{b}$, iar v_x, v_y, v_z, componentele vitezei $\boldsymbol{v}$. Cu aceste notații, expresia (IV, 2—14) capătă forma:

$$\ln f = am + \alpha m v_x + \beta m v_y + \gamma m v_z + C \frac{m}{2}(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2). \tag{IV, 2—15}$$

Să introducem acum constantele v_x^0, v_y^0, v_z^0, η, ξ, ε, prin intermediul relațiilor:

$$\begin{aligned}
\alpha m v_x + C \frac{m}{2} v_x^2 &= C \frac{m}{2}(v_x - v_x^0)^2 + \eta, \\
\beta m v_y + C \frac{m}{2} v_y^2 &= C \frac{m}{2}(v_y - v_y^0)^2 + \xi, \\
\gamma m v_z + C \frac{m}{2} v_z^2 &= C \frac{m}{2}(v_z - v_z^0)^2 + \varepsilon.
\end{aligned} \tag{IV, 2—16}$$

---

[1] Rodica Vîlcu, „Termodinamica chimică", București, 1975, p. 283.
[2] R. D. Present, „Kinetic Theory of Gases", New York, Toronto, London, 1958, p. 234.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Operînd dezvoltarea binoamelor în membrul al doilea, relaţiile (IV, 2—16) pot fi aduse la următoarele forme:

$$\alpha m v_x + C\frac{m}{2}v_x^2 = C\frac{m}{2}v_x^2 + C\frac{m}{2}(v_x^0)^2 - C m v_x v_x^0 + \eta$$

$$\beta m v_y + C\frac{m}{2}v_y^2 = C\frac{m}{2}v_y^2 + C\frac{m}{2}(v_y^0)^2 - C m v_y v_y^0 + \xi \qquad \text{(IV, 2—17)}$$

$$\gamma m v_z + C\frac{m}{2}v_z^2 = C\frac{m}{2}v_z^2 + C\frac{m}{2}(v_z^0)^2 - C m v_z v_z^0 + \varepsilon$$

Pe baza acestui rezultat se pot determina prin identificare constantele v_x^0, v_y^0, v_z^0, η, ξ, ε. Rezultă astfel:

$$v_x^0 = -\frac{\alpha}{C},$$

$$v_y^0 = -\frac{\beta}{C}, \qquad \text{(IV, 2—18)}$$

$$v_z^0 = -\frac{\gamma}{C}$$

şi

$$\eta = -C\frac{m}{2}(v_x^0)^2 = -\frac{m}{2}\frac{\alpha^2}{C},$$

$$\xi = -C\frac{m}{2}(v_y^0)^2 = -\frac{m}{2}\frac{\beta^2}{C}, \qquad \text{(IV, 2—19)}$$

$$\varepsilon = -C\frac{m}{2}(v_z^0)^2 = -\frac{m}{2}\frac{\gamma^2}{C}.$$

Ţinînd seama de transformările operate, relaţia (IV, 2—15) poate fi pusă sub forma:

$$\ln f = m\left[a - \frac{1}{2C}(\alpha^2+\beta^2+\gamma^2)\right] + \frac{mC}{2}\left[(v_x - v_x^0)^2 + (v_y - v_y^0)^2 + (v_z - v_z^0)^2\right] \qquad \text{(IV, 2—20)}$$

sau

$$f(v_x, v_y, v_z) = e^{m\left[a - \frac{1}{2C}(\alpha^2+\beta^2+\gamma^2)\right]} \times e^{\frac{mC}{2}\left[(v_x-v_x^0)^2+(v_y-v_y^0)^2+(v_z-v_z^0)^2\right]}. \qquad \text{(IV, 2—21)}$$

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Introducînd notaţia :

$$A = e^{m\left[a - \frac{1}{2\sigma}(\alpha^2+\beta^2+\gamma^2)\right]}, \qquad \text{(IV, 2—22)}$$

expresia (IV, 2—21) devine :

$$f(v_x, v_y, v_z) = Ae^{\frac{mC}{2}\left[(v_x-v_x^0)^2+(v_y-v_y^0)^2+(v_z-v_z^0)^2\right]}. \qquad \text{(IV, 2—23)}$$

Cum, pentru $v_x \to \infty$, $v_y \to \infty$, $v_z \to \infty$, funcţia de distribuţie $f(v_x, v_y, v_z)$ trebuie să rămînă finită,

$$C = -\mu$$

şi expresia (IV, 2—23) ia forma :

$$f(v_x, v_y, v_z) = Ae^{-\frac{\mu m}{2}\left[(v_x-v_x^0)^2+(v_y-v_y^0)^2+(v_z-v_z^0)^2\right]}. \qquad \text{(IV, 2—24)}$$

Pentru determinarea constantei A, vom utiliza condiţia de normare a funcţiei de distribuţie,

$$\iiint_{-\infty}^{\infty} f(v_x, v_y, v_z)\mathrm{d}v_x\mathrm{d}v_y\mathrm{d}v_z = n, \qquad \text{(IV, 2—25)}$$

în care n este numărul de molecule pe unitatea de volum. Avînd în vedere relaţia (IV, 2—23), condiţia (IV, 2—25) ia forma

$$A\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{\mu m}{2}(v_x-v_x^0)^2}\mathrm{d}v_x \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\mu\frac{m}{2}(v_y-v_y^0)^2}\mathrm{d}v_y \times$$

$$\times \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\mu\frac{m}{2}(v_z-v_z^0)^2}\mathrm{d}v_z = n. \qquad \text{(IV, 2—26)}$$

Întrucît cele trei integrale ce figurează în (IV, 2—26) sînt de acelaşi tip şi au aceleaşi limite, rezultă :

$$A\left[\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{\mu m}{2}(v_x-v_x^0)^2}\mathrm{d}v_x\right]^3 = n. \qquad \text{(IV, 2—27)}$$

Pentru integrare, să operăm schimbarea de variabilă :

$$\frac{\mu m}{2}(v_x-v_x^0)^2 = x^2, \qquad \text{(IV, 2—28)}$$

care, introdusă în (IV, 2—27), conduce la :

$$A\left(\frac{2}{\mu m}\right)^{3/2}\left(\int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2}\mathrm{d}x\right)^3 = n. \qquad \text{(IV, 2—29)}$$

Cum

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2}\mathrm{d}x = \sqrt{\pi},$$

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

pe baza relației (IV, 2—29) se obține

$$A = n\left(\frac{\mu m}{2\pi}\right)^{3/2}.$$

Introducînd constanta A astfel determinată în (IV, 2—24), se obține:

$$f(v_x, v_y, v_z) = n\left(\frac{\mu m}{2\pi}\right)^{3/2} \times$$

$$\times\, e^{-\frac{\mu m}{2}\left[(v_x-v_x^0)^2+(v_y-v_y^0)^2+(v_z-v_z^0)^2\right]}. \qquad \text{(IV, 2—30)}$$

Să considerăm acum integrala $\iiint v(v_x, v_y, v_z)\, f(v_x, v_y, v_z)\, dv_x\, dv_y\, dv_z$.

Aceasta poate fi pusă sub forma:

$$\iiint v(v_x, v_y, v_z)\, f(v_x, v_y, v_z,)\, dv_x dv_y dv_z =$$

$$= \iiint [v(v_x, v_y, v_z) - v_0(v_x^0, v_y^0, v_z^0)] \cdot f(v_x, v_y, v_z)\, dv_x dv_y dv_z +$$

$$+ v_0(v_x^0, v_y^0, v_z^0) \iiint f(v_x, v_y, v_z)\, dv_x\, dv_y\, dv_z. \qquad \text{(IV, 2—31)}$$

Prima integrală din membrul al doilea al relației (IV, 2—31)se anulează, viteza v fiind simetrică față de o valoare dată v_0. Cea de-a doua integrală din membrul al doilea, ținînd seama de condiția de normare (IV, 2—25), este egală cu n. Avînd în vedere cele arătate, din relația (IV, 2—31) se obține:

$$v_0(v_x^0, v_y^0, v_z^0) = \frac{1}{n}\iiint v(v_x, v_y, v_z)\, f(v_x, v_y, v_z)\, dv_x\, dv_y\, dv_z. \qquad \text{(IV, 2—32)}$$

Viteza v_0 are caracterul unei viteze mijlocii pe care o vom identifica cu viteza de masă a gazului. Pentru $v_x^0 = v_y^0 = v_z^0 = 0$, funcția de distribuție (IV, 2—30) ia forma:

$$f(v_x, v_y, v_z) = n\left(\frac{\mu m}{2\pi}\right)^{3/2} e^{-\frac{\mu m}{2}\left(v_x^2+v_y^2+v_z^2\right)}. \qquad \text{(IV, 2—33)}$$

Constanta μ poate fi determinată observînd că:

$$\frac{3}{2}kT = \frac{1}{2}m\bar{v}^2 = \frac{m}{2}\,\frac{\iiint_{-\infty}^{\infty} [v(v_x, v_y, v_z)]^2 f(v_x, v_y, v_z)\, dv_x\, dv_y\, dv_z}{n} \qquad \text{(IV, 2—34)}$$

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

sau, ținînd seama de (IV, 2—33),

$$\frac{3}{2}kT = \frac{m}{2}\left(\frac{\mu m}{2\pi}\right)^{3/2}\iiint_{-\infty}^{\infty}(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)\cdot e^{-\frac{\mu m}{2}\left(v_x^2+v_y^2+v_z^2\right)}\,dv_x dv_y dv_z. \quad \text{(IV, 2—35)}$$

Introducînd coordonatele sferice v, ϑ și φ, expresia (IV, 2—35) devine:

$$\frac{3}{2}kT = \frac{m}{2}\left(\frac{\mu m}{2\pi}\right)^{3/2}\int_0^{\infty} v^4 e^{-\frac{\mu m v^2}{2}}dv\int_0^{\pi}\sin\vartheta\,d\vartheta\int_0^{2\pi}d\varphi, \quad \text{(IV, 2—36)}$$

în care, efectuînd integrarea în raport cu variabilele unghiulare ϑ și φ, rezultă:

$$\frac{3}{2}kT = 4\pi\frac{m}{2}\left(\frac{\mu m}{2\pi}\right)^{3/2}\int_0^{\infty} v^4 e^{-\frac{\mu m v^2}{2}}dv. \quad \text{(IV, 2—37)}$$

Operînd schimbarea de variabilă:

$$\frac{\mu m v^2}{2} = x^2,$$

urmată de integrarea repetată prin părți, integrala în raport cu viteza v din relația (IV, 2—37) conduce la:

$$\int_0^{\infty} v^4 e^{-\frac{\mu m v^2}{2}}dv = \frac{3}{8}\sqrt{\pi}\left(\frac{2}{m\mu}\right)^{5/2}.$$

Introducînd acest rezultat în (IV, 2—37), se obține:

$$\mu = \frac{1}{kT}. \quad \text{(IV, 2—38)}$$

Ținînd seama de (IV, 2—38), funcția de distribuție (IV, 2—33) la forma:

$$f(v_x, v_y, v_z) = n\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{m}{2kT}\left(v_x^2+v_y^2+v_z^2\right)}, \quad \text{(IV, 2—39)}$$

care este chiar funcția de distribuție maxwelliană, în varianta întîlnită la calculul numărului de ciocniri (paragraful II, 2.2).

Încheiem acest paragraf cu observația că în locul expresiei (IV, 2—14) se poate utiliza expresia echivalentă:

$$\ln f = a + b\cdot(m\,v) + C\frac{m}{2}v^2. \quad \text{(IV, 2—14')}$$

Într-adevăr, utilizarea în calcule a relației (IV, 2—14') conduce tot la relația (IV, 2—39). În locul masei se poate deci utiliza unitatea drept invariant sumațional de ciocnire.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

3. VITEZE, VITEZE MIJLOCII ŞI HIDRODINAMICE

În teoria cinetică a gazelor, în condiţii de neechilibru, se utilizează următoarele viteze ale moleculelor într-un amestec:

1) *Viteza liniară a unei molecule* de specia i, $\boldsymbol{v}_i$. Componentele acestui vector într-un sistem rectangular de axe sînt: v_{ix}, v_{iy} şi v_{iz}.

2) *Viteza medie* $\bar{\boldsymbol{v}}_i$ *a unei molecule* de specia i, ce se defineşte prin relaţia:

$$\bar{\boldsymbol{v}}_i(\boldsymbol{r},t) = \frac{1}{n_i}\int \boldsymbol{v}_i f_i(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{v}_i, t)\, d\boldsymbol{v}_i, \qquad \text{(IV, 3—1)}$$

în care n_i reprezintă numărul de molecule din specia i pe unitatea de volum.

O funcţie de viteza liniară $\boldsymbol{v}_i$, $\alpha(\boldsymbol{v}_i)$, poate fi mediată după cum urmează:

$$\overline{\alpha(\boldsymbol{r},t)}_i = \frac{1}{n_i}\int \alpha_i(\boldsymbol{v}_i) f_i(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{v}_i, t)\, d\boldsymbol{v}_i. \qquad \text{(IV, 3—2)}$$

3) *Viteza medie de masă* $\boldsymbol{v}_0$, viteza de curent, viteza de curgere sau viteza hidrodinamică, ce se defineşte prin relaţia:

$$\boldsymbol{v}_0(\boldsymbol{r},t) = \frac{\sum_i n_i m_i \bar{\boldsymbol{v}}_i}{\sum_i n_i m_i} \qquad \text{(IV, 3—3)}$$

sau

$$\boldsymbol{v}_0(\boldsymbol{r},t) = \frac{\sum_i n_i m_i \bar{\boldsymbol{v}}_i}{\rho}, \qquad \text{(IV, 3—4)}$$

în care $\rho(\boldsymbol{r}, t)$ este densitatea locală a gazului.

4) *Viteza caracteristică a unei molecule* de specia i, $\boldsymbol{V}_i(\boldsymbol{v}_i, \boldsymbol{r}, t)$, ce se defineşte ca viteza unei molecule în raport cu o axă care se deplasează cu viteza medie de masă $\boldsymbol{v}_0$.

$$\boldsymbol{V}_i(\boldsymbol{v}_i, \boldsymbol{r}, t) = \boldsymbol{v}_i - \boldsymbol{v}_0. \qquad \text{(IV, 3—5)}$$

5) *Viteza de difuzie a unei molecule* $\bar{\boldsymbol{V}}_i(\boldsymbol{r}, t)$, ce se defineşte prin relaţia:

$$\bar{\boldsymbol{V}}_i(\boldsymbol{r}, t) = \bar{\boldsymbol{v}}_i - \boldsymbol{v}_0. \qquad \text{(IV, 3—6)}$$

Viteza de difuzie astfel definită este evident egală cu viteza caracteristică medie.

$$\bar{\boldsymbol{V}}_i(\boldsymbol{r}, t) = \frac{1}{n_i}\int (\boldsymbol{v}_i - \boldsymbol{v}_0) f_i(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{v}_i, t)\, d\boldsymbol{v}_i. \qquad \text{(IV, 3—7)}$$

Pe baza relaţiilor (IV, 3—6) şi (IV, 3—3), rezultă:

$$\sum_i n_i m_i \bar{\boldsymbol{V}}_i = \sum_i n_i m_i (\bar{\boldsymbol{v}}_i - \boldsymbol{v}_0) = 0. \qquad \text{(IV, 3—8)}$$

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

6) *Media aritmetică a vitezelor în amestec*, definită prin relația:

$$\omega(r, t) = \frac{1}{n} \sum_i n_i \bar{v}_i , \qquad \text{(IV, 3—9)}$$

în care

$$n = \sum_i n_i . \qquad \text{(IV, 3—10)}$$

Ținînd seama de relațiile (IV, 3—3) și (IV, 3—6), obținem:

$$\omega (r, t) = v_0 (r, t) + \sum_i \frac{n_i}{n} \bar{V}_i . \qquad \text{(IV, 3—11)}$$

7) *Viteza redusă a unei molecule de specie i*, $\mathcal{V}_i$, ce se definește prin relația:

$$\mathcal{V}_i = \left(\frac{m_i}{2kT} \right)^{1/2} V_i . \qquad \text{(IV, 3—12)}$$

8) *Viteza relativă inițială* g_{ij} a două molecule ce se definește prin relația:

$$g_{ij} = \frac{p_i}{m_i} - \frac{p_j}{m_j} . \qquad \text{(IV, 1—5')}$$

9) *Viteza relativă inițială redusă* γ_{ij} a două molecule ce se definește prin relația:

$$\gamma_{ij} = \left(\frac{\mu_{ij}}{2kT} \right)^{1/2} g_{ij} , \qquad \text{(IV, 3—13)}$$

în care μ_{ij}, este masa redusă a sistemului format din două molecule în ciocnire.

Temperatura amestecului de gaze se definește prin relația:

$$\frac{3}{2} kT = \frac{1}{n} \sum_i n_i \left(\frac{1}{2} m_i \overline{V_i^2} \right). \qquad \text{(IV, 3—14)}$$

4. LEGĂTURA DINTRE FLUXURILE MĂRIMILOR DE TRANSPORT MOLECULAR ȘI FUNCȚIA DE DISTRIBUȚIE A LUI BOLTZMANN. VECTORII DE FLUX

Fie un element de arie orientat $n\,\mathrm{d}S$ care se deplasează cu viteza medie de masă v_0. În asemenea condiții, viteza de deplasare a moleculelor de specia i în raport cu suprafața elementară $\mathrm{d}S$ este egală cu V_i. Moleculele de specia i care, în intervalul de timp $\mathrm{d}t$, ajung la elementul de suprafață $\mathrm{d}S$, se găsesc într-un cilindru de volum $(n \cdot V_i)\,\mathrm{d}S\,\mathrm{d}t$. Cum numărul de molecule având viteza V_i pe unitatea de volum este, prin definiție, egal cu $f_i\,\mathrm{d}V_i$, urmează că numărul de molecule care, în intervalul de timp $\mathrm{d}t$, ajung la suprafața elementară $\mathrm{d}S$, este egal cu $f_i(n.V_i)\,\mathrm{d}V_i\,\mathrm{d}S\,\mathrm{d}t$. Dacă $G_i(v_i, r, t)$ reprezintă cantitatea dintr-o mărime de transport ce revine unei molecule de specia i, cantitatea transportată în unitatea de timp pe unitatea de suprafață (fluxul elementar al mărimii G_i) va fi egală $G_i f_i (n.V_i)\,\mathrm{d}V_i$. Fluxul total pentru toate vitezele V_i, se obține prin integrarea fluxului elementar și are forma:

$$\int G_i f_i (n \cdot V_i)\,\mathrm{d}V_i = n \cdot \int G_i f_i V_i\,\mathrm{d}V_i = n \cdot \Gamma_i . \qquad \text{(IV, 4—1)}$$

Vectorul

$$\Gamma_i = \int G_i f_i V_i \, dV_i \qquad \text{(IV, 4—2)}$$

se numește *vector de flux al mărimii de transport* G_i.

Pentru transportul de masă, $G_i = m_i$, așa încît, potrivit relației (IV, 4—2),

$$\Gamma_i = m_i \int f_i V_i \, dV_i = n_i m_i \overline{V}_i = j_i , \qquad \text{(IV, 4—2')}$$

în care j_i este vectorul fluxului de masă.

În cazul transportului de impuls, $G_i = m_i V_{ix}$, astfel încît:

$$\Gamma_i = m_i \int V_{ix} V_i f_i \, dV_i = n_i m_i \overline{V_{ix} V_i} . \qquad \text{(IV, 4—3)}$$

Aceasta este expresia vectorului de flux, corespunzătoare componentei impulsului după axa OX, a unui sistem rectangular, și are componentele:

$$n_i m_i \overline{V_{ix} V_{ix}} ,$$

$$n_i m_i \overline{V_{ix} V_{iy}} ,$$

$$n_i m_i \overline{V_{ix} V_{iz}} .$$

Pentru transportul de impuls după axele OY și OZ se obțin încă doi vectori de flux. Ansamblul celor nouă componente ale celor trei vectori de flux formează un tensor simetric de ordinul doi (P_i) (Apendice VII), numit *tensorul presiunii parțiale* a speciei i din amestec. Acesta se definește prin expresia:

$$P_i = n_i m_i \overline{V_i V_i} = \begin{Vmatrix} n_i m_i \overline{V_{ix}^2} & n_i m_i \overline{V_{ix} V_{iy}} & n_i m_i \overline{V_{ix} V_{iz}} \\ n_i m_i \overline{V_{iy} V_{ix}} & n_i m_i \overline{V_{iy}^2} & n_i m_i \overline{V_{iy} V_{iz}} \\ n_i m_i \overline{V_{iz} V_{ix}} & n_i m_i \overline{V_{iz} V_{iy}} & n_i m_i \overline{V_{iz}^2} \end{Vmatrix} . \qquad \text{(IV, 4—4)}$$

Tensorul presiunii totale P se obține prin însumarea tensorilor presiunilor parțiale, pentru toate speciile moleculare prezente în amestec și are forma:

$$P = \begin{Vmatrix} P_{xx} & P_{xy} & P_{xz} \\ P_{yx} & P_{yy} & P_{yz} \\ P_{zx} & P_{zy} & P_{zz} \end{Vmatrix} . \qquad \text{(IV, 4—5)}$$

Elementele diagonale ale tensorului presiunii se numesc *tensiuni normale* iar elementele nediagonale — *tensiuni tangențiale*. Semnificația acestora rezultă din examinarea figurii IV.3.

În cazul cînd forța aplicată oricărui element de suprafață este normală la aceasta și are o valoare constantă, tensiunile normale sînt egale și tensiunile tangențiale se anulează. Valoarea comună a tensiunilor normale, P, este presiunea hidrostatică. Ținînd seama că:

$$P_{xx} + P_{yy} + P_{zz} = \sum_i n_i m_i (\overline{V_{ix}^2} + \overline{V_{iy}^2} + \overline{V_{iz}^2}) = 3P ,$$

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

rezultă:

$$P = \frac{1}{3} \sum_i n_i m_i \overline{V_i^2}.$$

Această formulă poate fi comparată cu formula echivalentă (I, 5—5), stabilită în teoria cinetică elementară a gazelor.

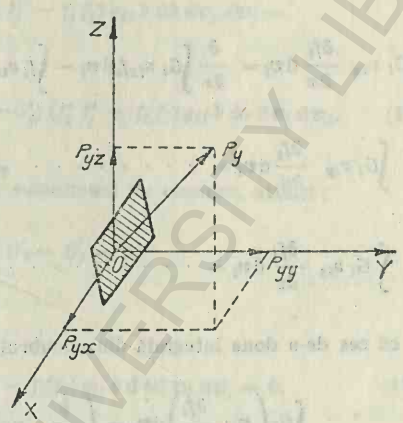


Fig. IV—3. — Vectorul P_y (forța totală pe unitatea de suprafață normală pe axa OY) și componentele sale P_{yy} (tensiune normală), P_{yx} și P_{yz} (tensiunile tangențiale).

Avînd în vedere relația (35) din Apendice VII,

$$P = \frac{1}{3} \mathsf{P} : \mathsf{U} \qquad \text{(IV, 4—6)}$$

și, ținînd seama de semnificația tensorului unitate U,

$$\mathsf{P} = P\,\mathsf{U}. \qquad \text{(IV, 4—7)}$$

Dacă mărimea moleculară care se transportă este energia cinetică $G_i = \frac{m_i V_i^2}{2}$, astfel încît,

$$\Gamma_i = \frac{1}{2} m_i \int V_i^2 \boldsymbol{V}_i f_i \, d\boldsymbol{V}_i = \frac{1}{2} n_i m_i \overline{V_i^2 \boldsymbol{V}_i} = \boldsymbol{q}_i. \qquad \text{(IV, 4—8)}$$

în care $\boldsymbol{q}_i$ este vectorul de flux corespunzător transportului energiei cinetice a moleculelor de specia i. Vectorul flux termic $\boldsymbol{q}$ se obține prin însumarea vectorilor $\boldsymbol{q}_i$ pentru toate speciile moleculare prezente în amestec.

5. ECUAȚIA GENERALĂ DE SCHIMB A LUI ENSKOG

Prin înmulțirea ecuației lui Boltzmann în forma (IV, 1—27) cu proprietatea moleculară G_i și integrare în raport cu $\boldsymbol{v}_i$, rezultă:

$$\int G_i \left\{ \frac{\partial f_i}{\partial t} + \left(\boldsymbol{v}_i \cdot \frac{\partial f_i}{\partial \boldsymbol{r}} \right) + \frac{1}{m_i} \left(\boldsymbol{X}_i \cdot \frac{\partial f_i}{\partial \boldsymbol{v}_i} \right) \right\} d\boldsymbol{v}_i =$$

$$= 2\pi \sum_j \iiint G_i (f_i' f_j' - f_i f_j) g_{ij} b \, db \, d\boldsymbol{v}_i \, d\boldsymbol{v}_j. \qquad \text{(IV, 5—1)}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Integrala din membrul întîi al ecuației (IV, 5—1) poate fi pusă sub forma sumei a trei integrale ce se transformă după cum urmează:

$$\int G_i \frac{\partial f_i}{\partial t}\,d\boldsymbol{v}_i = \frac{\partial}{\partial t}\int G_i f_i\,d\boldsymbol{v}_i - \int f_i \frac{\partial G_i}{\partial t}\,d\boldsymbol{v}_i = \frac{\partial(n_i\overline{G_i})}{\partial t} - n_i\frac{\partial \overline{G_i}}{\partial t}. \qquad \text{(IV, 5—2)}$$

Cum:

$$\int G_i\, v_{ix}\,\frac{\partial f_i}{\partial x}\,d\boldsymbol{v}_i = \frac{\partial}{\partial x}\int G_i\, v_{ix} f_i\,d\boldsymbol{v}_i - \int f_i\, v_{ix}\frac{\partial G_i}{\partial x}\,d\boldsymbol{v}_i = \frac{\partial}{\partial x}(n_i\overline{G_i v_{ix}}) - n_i\overline{v_{ix}\frac{\partial G_i}{\partial x}},$$

$$\int G_i\, v_{iy}\,\frac{\partial f_i}{\partial y}\,d\boldsymbol{v}_i = \cdots\cdots\cdots = \frac{\partial}{\partial y}(n_i\overline{G_i\, v_{iy}}) - n_i\overline{v_{iy}\frac{\partial G_i}{\partial y}}, \qquad \text{(IV, 5—3)}$$

$$\int G_i\, v_{iz}\,\frac{\partial f_i}{\partial z}\,d\boldsymbol{v}_i = \cdots\cdots\cdots = \frac{\partial}{\partial z}(n_i\overline{G_i\, v_{iz}}) - n_i\overline{v_{iz}\frac{\partial G_i}{\partial z}},$$

urmează că cea de-a doua integrală din membrul întîi al ecuației (IV, 5—1) ia forma:

$$\int G_i\left(\boldsymbol{v}_i\cdot\frac{\partial f_i}{\partial \boldsymbol{r}}\right)d\boldsymbol{v}_i = \left(\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{r}}\cdot n_i\overline{G_i\,\boldsymbol{v}_i}\right) - n_i\left(\overline{\boldsymbol{v}_i\cdot\frac{\partial G_i}{\partial \boldsymbol{r}}}\right). \qquad \text{(IV, 5—4)}$$

În fine,

$$\int G_i\frac{\partial f_i}{\partial v_{ix}}\,d\boldsymbol{v}_i = \iint G_i f_i\Big|_{v_{ix}=-\infty}^{v_{ix}=+\infty} dv_{iy}\,dv_{iz} - \int f_i\frac{\partial G_i}{\partial v_{ix}}\,d\boldsymbol{v}_i = -\,n_i\frac{\partial \overline{G_i}}{\partial v_{ix}},$$

$$\int G_i\frac{\partial f_i}{\partial v_{iy}}\,d\boldsymbol{v}_i = \cdots\cdots\cdots = -\,n_i\frac{\partial \overline{G_i}}{\partial v_{iy}}, \qquad \text{(IV, 5—5)}$$

$$\int G_i\frac{\partial f_i}{\partial v_{iz}}\,d\boldsymbol{v}_i = \cdots\cdots\cdots = -\,n_i\overline{\frac{\partial G_i}{\partial v_{iz}}}.$$

Aceste rezultate au fost stabilite în ipoteza că produsul f_iG_i tinde spre zero cînd v_{ix} tinde spre infinit. A treia integrală din membrul întîi al ecuației (IV, 5—1) se poate deci transcrie după cum urmează:

$$\int G_i\frac{1}{m_i}\left(\boldsymbol{X}_i\cdot\right)\frac{\partial f_i}{\partial \boldsymbol{v}_i}\,d\boldsymbol{v}_i = -\,n_i\left(\frac{\boldsymbol{X}_i}{m_i}\cdot\overline{\frac{\partial G_i}{\partial \boldsymbol{v}_i}}\right). \qquad \text{(IV, 5—6)}$$

Ținînd seama de relațiile (IV, 5—2), (IV, 5—4) și (IV, 5—6), ecuația (IV, 5—1) devine:

$$\frac{\partial n_i\overline{G_i}}{\partial t} + \left(\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{r}}\cdot n_i\,\overline{G_i\boldsymbol{v}_i}\right) - n_i\left\{\overline{\frac{\partial G_i}{\partial t}} + \left(\overline{\boldsymbol{v}_i\cdot\frac{\partial G_i}{\partial \boldsymbol{r}}}\right) + \left(\frac{\boldsymbol{X}_i}{m_i}\cdot\overline{\frac{\partial G_i}{\partial \boldsymbol{v}_i}}\right)\right. =$$

$$= 2\pi\sum_j G_i(f_i'\,f_j' - f_if_j)\,g_{ij}\,b\,db\,d\boldsymbol{v}_i\,d\boldsymbol{v}_j. \qquad \text{(IV, 5—7)}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Aceasta este ecuația generală de schimb a lui Enskog, pentru transportul mărimii moleculare G_i de către moleculele de specia i din amestecul de gaze.

Dacă în ecuația (IV, 2—4) se înlocuiește $1 + \ln f_i$ cu G_i, printr-un raționament asemănător cu cel prezentat la stabilirea ecuației (IV, 2—8), se ajunge la concluzia că:

$$\sum_i \sum_j \iiint G_i(f_i' f_j' - f_i f_j)\, g_{ij}\, b\, db\, d\boldsymbol{v}_i\, d\boldsymbol{v}_j =$$

$$= \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \iiint\!\!\int (G_i + G_j - G_i' - G_j')(f_i' f_j' - f_i f_j)\, g_{ij}\, b\, db\, d\boldsymbol{v}_i\, d\boldsymbol{v}_j. \qquad \text{(IV, 5—8)}$$

În cazul cînd mărimea G_i este un invariant sumațional de ciocnire, atunci:

$$G_i + G_j - G_i' - G_j' = 0,$$

astfel încît relația (IV, 5—8) se reduce la:

$$\sum_i \sum_j \iiint G_i(f_i' f_j' - f_i f_j)\, g_{ij}\, b\, db\, d\boldsymbol{v}_i\, d\boldsymbol{v}_j = 0. \qquad \text{(IV, 5—9)}$$

Pentru un gaz unitar, în cazul în care mărimea G este un invariant sumațional de ciocnire, ecuația de schimb (IV, 5—7) ia forma:

$$\frac{\partial n\overline{G}}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{r}} \cdot n\overline{G\boldsymbol{v}} - n\left\{\frac{\partial G}{\partial t} + \boldsymbol{v} \cdot \frac{\partial G}{\partial \boldsymbol{r}} + \boldsymbol{F} \cdot \frac{\partial G}{\partial \boldsymbol{v}}\right\} = 0. \qquad \text{(IV, 5—10)}$$

Ecuația (IV, 5—10), pentru $G = G(\boldsymbol{v}, \boldsymbol{r}, t)$, poate fi transcrisă într-o ecuație analoagă pentru $G = G(\boldsymbol{V}, \boldsymbol{r}, t)$. În acest scop, vom introduce în ecuația (IV, 5—10):

— în locul derivatei parțiale $\dfrac{\partial G}{\partial \boldsymbol{v}}$,

derivata parțială $\dfrac{\partial G}{\partial \boldsymbol{V}}$;

— în locul derivatei parțiale $\dfrac{\partial G}{\partial t}$,

expresia $\dfrac{\partial G}{\partial t} + \dfrac{\partial G}{\partial \boldsymbol{V}} \cdot \dfrac{\partial \boldsymbol{V}}{\partial t}$ sau, ținînd seama de relația

(IV, 3—5), $\dfrac{\partial G}{\partial t} + \dfrac{\partial G}{\partial \boldsymbol{V}} \cdot \dfrac{\partial \boldsymbol{V}}{\partial t} = \dfrac{\partial G}{\partial t} - \dfrac{\partial G}{\partial \boldsymbol{V}} \cdot \dfrac{\partial \boldsymbol{v}_0}{\partial t}$;

— în locul derivatei parțiale $\dfrac{\partial G}{\partial \boldsymbol{r}}$,

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

expresia $\frac{\partial G}{\partial \boldsymbol{r}} + \frac{\partial G}{\partial \boldsymbol{V}} \cdot \frac{\partial \boldsymbol{v}_0}{\partial \boldsymbol{r}}$ astfel încît expresia $\boldsymbol{v} \cdot \frac{\partial G}{\partial \boldsymbol{r}}$

se înlocuiește cu $\boldsymbol{v} \cdot \frac{\partial G}{\partial \boldsymbol{r}} - \frac{\partial G}{\partial \boldsymbol{V}} \cdot \left(\boldsymbol{v} \cdot \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{r}} \right) \boldsymbol{v}_0$. [1]

Cu aceste transformări, ecuația (IV, 5—10) ia forma:

$$\frac{\partial n\overline{G}}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{r}} \cdot n\,\overline{G(\boldsymbol{v}_0 + \boldsymbol{V})} - n\left\{ \frac{\overline{\partial G}}{\partial t} - \frac{\overline{\partial G}}{\partial \boldsymbol{V}} \cdot \frac{\partial \boldsymbol{v}_0}{\partial t} + \overline{(\boldsymbol{v}_0 + \boldsymbol{V}) \cdot \frac{\partial G}{\partial \boldsymbol{r}}} - \right.$$

$$\left. - \overline{\frac{\partial G}{\partial \boldsymbol{V}} \cdot \left[(\boldsymbol{V} + \boldsymbol{v}_0) \cdot \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{r}} \right] \boldsymbol{v}_0} + \boldsymbol{F} \cdot \overline{\frac{\partial G}{\partial \boldsymbol{V}}} \right\} = 0. \qquad \text{(IV, 5—11)}$$

Introducînd notația:

$$\frac{\mathrm{D}}{\mathrm{D}t} = \frac{\partial}{\partial t} + \boldsymbol{v}_0 \cdot \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{r}} \qquad \text{(IV, 5—12)}$$

și transformînd expresia $\frac{\partial G}{\partial \boldsymbol{V}} \cdot \left[\boldsymbol{V} \cdot \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{r}} \right] \boldsymbol{v}_0$ cu ajutorul relației (58) din Apendice VII ecuația (IV, 5—11) devine:

$$\frac{\mathrm{D}\,\overline{n\,G}}{\mathrm{D}t} + n\overline{G}\,\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{r}} \cdot \boldsymbol{v}_0 + \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{r}} \cdot n\overline{G\boldsymbol{V}} -$$

$$- n\left\{ \frac{\overline{\mathrm{D}G}}{\mathrm{D}t} + \overline{\boldsymbol{V} \cdot \frac{\partial G}{\partial \boldsymbol{r}}} + \left(\boldsymbol{F} - \frac{\mathrm{D}\boldsymbol{v}_0}{\mathrm{D}t} \right) \cdot \frac{\overline{\partial G}}{\partial \boldsymbol{V}} - \frac{\overline{\partial G}}{\partial \boldsymbol{V}} \boldsymbol{V} : \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{r}} \boldsymbol{v}_0 \right\} = 0. \qquad \text{(IV, 5—13)}$$

În mod analog, ecuația (IV, 1—33) pentru $f = f(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{V}, t)$ ia forma:

$$\mathfrak{D} f = \frac{\mathrm{D}f}{\mathrm{D}t} + \boldsymbol{V} \cdot \frac{\partial f}{\partial \boldsymbol{r}} + \left(\boldsymbol{F} - \frac{\mathrm{D}\boldsymbol{v}_0}{\mathrm{D}t} \right) \cdot \frac{\partial f}{\partial \boldsymbol{V}} - \frac{\partial f}{\partial \boldsymbol{V}} \boldsymbol{V} : \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{r}} \boldsymbol{v}_0 =$$

$$= \iint (f f_1' - f f_1)\, k_1\, \mathrm{d}n\, \mathrm{d}\boldsymbol{V}_1. \qquad \text{(IV, 5—14)}$$

6. FORME ALE ECUAȚIEI DE SCHIMB PENTRU MĂRIMILE DE TRANSPORT

Ca și ecuația (IV, 5—10), ecuația (IV, 5—13) este valabilă numai dacă mărimea G reprezintă un invariant sumațional de ciocnire. Să examinăm în continuare formele particulare ale ecuației (IV, 5—13) pentru cei trei invarianți sumaționali de ciocnire: $G^{(1)} = 1$, $G^{(2)} = mV_x$ și $G^{(3)} = \varepsilon_{tr} = \frac{mV^2}{2}$.

---

[1] Semnificația diferitelor simboluri referitoare la produsele dintre mărimi vectoriale și tensoriale este indicată în Apendice VII.

BCU Cluj / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

În cazul cînd $G^{(1)} = 1$, $\overline{G^{(1)}} = 1$, $\overline{G^{(1)}V} = 0$, $\frac{DG^{(1)}}{Dt} = 0$, $\frac{\partial G^{(1)}}{\partial V} = 0$ și $\frac{\partial G^{(1)}}{\partial r} = 0$, ecuația (IV, 5—13) ia forma simplă:

$$\frac{Dn}{Dt} + n\frac{\partial}{\partial r} \cdot v_0 = 0 \qquad \text{(IV, 6—1)}$$

sau, înmulțind cu m, se obține:

$$\frac{D\rho}{Dt} + \rho\frac{\partial}{\partial r} \cdot v_0 = 0. \qquad \text{(IV, 6—2)}$$

Ecuațiile (IV, 6—1) și (IV, 6—2) reprezintă două variante ale ecuației de continuitate ce exprimă conservarea numărului de molecule și, implicit, a masei gazului. Alte două variante ale ecuației de continuitate se obțin din relațiile (IV, 6—1) și (IV, 6—2), prin înmulțirea cu $\frac{1}{n}$ și $\frac{1}{\rho}$, respectiv:

$$\frac{D\ln n}{Dt} + \frac{\partial}{\partial r} \cdot v_0 = 0, \qquad \text{(IV, 6—3)}$$

$$\frac{D\ln\rho}{Dt} + \frac{\partial}{\partial r} \cdot v_0 = 0. \qquad \text{(IV, 6—4)}$$

Dacă $G^{(2)} = mV_x$, $\overline{G^{(2)}} = 0$ și particularizînd relația (IV, 4—4) pentru un gaz unitar, urmează că $n\overline{GV} = \rho\overline{V_x V} = P_x$,

$\frac{\partial G^{(2)}}{\partial r} = 0$, $\frac{DG^{(2)}}{Dt} = 0$, $\frac{\partial G^{(2)}}{\partial V} = (m, 0, 0)$, $\overline{\frac{\partial G^{(2)}}{\partial V} V} = 0$. În asemenea condiții, (IV, 5—13) ia forma simplă:

$$\frac{\partial}{\partial r} \cdot P_x - \rho\left(F_x - \frac{Dv_x^0}{Dt}\right) = 0, \qquad \text{(IV, 6—5)}$$

care reprezintă componenta după direcția OX a ecuației de continuitate a impulsului. Forma generală a acestei ecuații este:

$$\frac{\partial}{\partial r} \cdot P - \rho\left(F - \frac{Dv_0}{Dt}\right) = 0. \qquad \text{(IV, 6—6)}$$

În fine, dacă $G^{(3)} = \frac{mV^2}{2}$ și $\frac{\partial G^{(3)}}{\partial V} = \frac{1}{2} m \frac{\partial V^2}{\partial V} = mV$, prin particularizarea relațiilor (IV, 3—14), (IV, 4—4) și (IV, 4—8) pentru un gaz unitar, rezultă:

$$\overline{G^{(3)}} = \frac{3}{2} kT, \quad n\overline{\frac{\partial G^{(3)}}{\partial V} V} = \rho\overline{VV} = P, \quad n\overline{G^{(3)} V} = q;$$

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

de asemenea, $\frac{\partial G^{(3)}}{\partial \boldsymbol{r}} = 0$ și $\frac{DG^{(3)}}{Dt} = 0$, astfel încît ecuația (IV, 5—13) ia forma:

$$\frac{D\left(\frac{3}{2}nkT\right)}{Dt} + \frac{3}{2}nkT\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{r}}\cdot\boldsymbol{v}_0 + \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{r}}\cdot\boldsymbol{q} + \mathsf{P}:\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{r}}\boldsymbol{v}_0 = 0 \qquad \text{(IV, 6—7)}$$

sau, ținînd seama de relația (IV, 6—1),

$$\frac{DT}{Dt} = -\frac{2}{3nk}\left\{\mathsf{P}:\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{r}}\boldsymbol{v}_0 + \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{r}}\cdot\boldsymbol{q}\right\}. \qquad \text{(IV, 6—8)}$$

Ecuația (IV, 6—7) și varianta sa (IV, 6—8) sînt cunoscute ca ecuațiile bilanțului de energie termică a gazului.

7. ELEMENTE PREGĂTITOARE PENTRU REZOLVAREA ECUAȚIEI LUI BOLTZMANN

Ecuația (IV, 5—1), ținînd seama de condiția (IV, 5—9), ia forma:

$$\int G_i\,\mathfrak{D}_i f_i\,d\boldsymbol{v}_i = 0, \qquad \text{(IV, 7—1)}$$

în care

$$\mathfrak{D}_i = \frac{\partial}{\partial t} + \boldsymbol{v}_i\cdot\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{r}} + \boldsymbol{F}_i\cdot\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{v}_i}. \qquad \text{(IV, 7—2)}$$

Pentru un gaz unitar, relația (IV, 7—1) devine:

$$\int G\,\mathfrak{D}\,f\,d\boldsymbol{v} = 0, \qquad \text{(IV, 7—3)}$$

în care operatorul $\mathfrak{D}$ are semnificația ce rezultă din relația (IV, 1—34). Expresia $\mathfrak{D}f\,d\boldsymbol{v}$ reprezintă viteza de modificare a numărului de molecule cu viteze de deplasare cuprinse între $\boldsymbol{v}$ și $\boldsymbol{v} + d\boldsymbol{v}$ în unitatea de volum, la momentul t, în regiunea de spațiu din jurul extremității vectorului $\boldsymbol{r}$, datorită ciocnirilor. Corespunzător, $G\mathfrak{D}f\,d\boldsymbol{v}$ reprezintă viteza de modificare a proprietății moleculare G pentru viteze de deplasare ale moleculelor cuprinse între $\boldsymbol{v}$ și $\boldsymbol{v} + d\boldsymbol{v}$, în unitatea de volum, datorită ciocnirilor. Expresia $\int G\mathfrak{D}f\,d\boldsymbol{v}$ reprezintă viteza de modificare a proprietății moleculare G în unitatea de volum datorită ciocnirilor. Cum valoarea medie a proprietății moleculare G, $\overline{G}$, este dată de relația:

$$\overline{G} = \frac{1}{n}\int G f\,d\boldsymbol{v},$$

se poate introduce notația:

$$n\,\Delta\overline{G} = \int G\mathfrak{D}f\,d\boldsymbol{v}, \qquad \text{(IV, 7—4)}$$

în care $\Delta\overline{G}$ reprezintă viteza de modificare a mediei proprietății moleculare G.

BCUIAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Cît privește viteza de modificare prin ciocniri a mediei proprietății G_i, corespunzătoare moleculelor de specia i dintr-un amestec binar cu molecule din specia j, $\Delta\overline{G}_i$, aceasta poate fi pusă sub forma:

$$\Delta G_i = \Delta_i \overline{G}_i + \Delta_j \overline{G}_i, \qquad \text{(IV, 7—5)}$$

în care $\Delta_i \overline{G}_i$ și $\Delta_j \overline{G}_i$ reprezintă vitezele de modificare ale proprietăților moleculare G_i, datorită ciocnirilor dintre moleculele de specia i cu moleculele din aceeași specie și, respectiv, din specia j.

Potrivit celor arătate în paragraful IV, 1, numărul de ciocniri între două specii moleculare i și j (avînd vitezele de deplasare $\boldsymbol{v}_i$ și, respectiv, $\boldsymbol{v}_j$) în unitatea de timp și pe unitatea de volum, este egal cu:

$$f_i f_j k_{ij} \, d\boldsymbol{n} \, d\boldsymbol{v}_i \, d\boldsymbol{v}_j.$$

Să presupunem că în cursul unei ciocniri dintre o moleculă de specia i și o moleculă de specia j, valoarea proprietății moleculare G_i devine G_i'. Variația proprietății moleculare G_i, datorită ciocnirilor în condițiile înainte menționate, în elementul de volum $d\boldsymbol{r}$, este egală cu:

$$(G_i' - G_i) f_i f_j k_{ij} \, d\boldsymbol{n} \, d\boldsymbol{v}_i \, d\boldsymbol{v}_j \, d\boldsymbol{r}.$$

Integrînd în raport cu $\boldsymbol{n}$, $\boldsymbol{v}_i$ și $\boldsymbol{v}_j$, se obține:

$$d\boldsymbol{r} \iiint (G_i' - G_i) f_i f_j k_{ij} \, d\boldsymbol{n} \, d\boldsymbol{v}_i \, d\boldsymbol{v}_j = n_i \, d\boldsymbol{r} \, \Delta_j \overline{G}_i,$$

sau, simplificînd cu $d\boldsymbol{r}$, rezultă în final:

$$n_i \Delta_j \overline{G}_i = \iiint (G_i' - G_i) f_i f_j k_{ij} \, d\boldsymbol{n} \, d\boldsymbol{v}_i \, d\boldsymbol{v}_j. \qquad \text{(IV, 7—6)}$$

În mod analog, se poate stabili o expresie asemănătoare pentru $\Delta_i G_i$.

Generalizînd acum relațiile (IV, 7—4) și (IV, 1—34) pentru gaze în amestecuri binare, obținem:

$$n_i \Delta_j \overline{G}_i = \int G_i \mathfrak{D}_j f_i \, d\boldsymbol{v}_i \qquad \text{(IV, 7—7)}$$

și

$$\int G_i \mathfrak{D}_j f_i \, d\boldsymbol{v}_i = \iiint G_i (f_i' f_j' - f_i f_j) k_{ij} \, d\boldsymbol{n} \, d\boldsymbol{v}_i \, d\boldsymbol{v}_j. \qquad \text{(IV, 7—8)}$$

Pe baza ultimelor două expresii, se poate stabili cu ușurință că:

$$n_i \Delta_j \overline{G}_i = \iiint G_i (f_i' f_j' - f_i f_j) k_{ij} \, d\boldsymbol{n} \, d\boldsymbol{v}_i \, d\boldsymbol{v}_j. \qquad \text{(IV, 7—9)}$$

Comparînd acest din urmă rezultat cu relația (IV, 7—6), se obține:

$$\iiint (G_i' - G_i) f_i f_j k_{ij} \, d\boldsymbol{n} \, d\boldsymbol{v}_i \, d\boldsymbol{v}_j = \iiint G_i (f_i' f_j' - f_i f_j) k_{ij} \, d\boldsymbol{n} \, d\boldsymbol{v}_i \, d\boldsymbol{v}_j. \qquad \text{(IV, 7—10)}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

În continuare, să considerăm trei funcții M, N, G de poziție, viteză și timp. Pe baza unor raționamente asemănătoare, se poate stabili că, pentru un amestec binar de gaze i și j, este valabilă ecuația:

$$\iiint G_i M_i' N_j' k_{ij}\, d\boldsymbol{n}\, d\boldsymbol{v}_i\, d\boldsymbol{v}_j = \iiint G_i' M_i N_j k_{ij}\, d\boldsymbol{n}\, d\boldsymbol{v}_i\, d\boldsymbol{v}_j. \qquad \text{(IV, 7—11)}$$

Pentru $G_i = 1$ și $M_i = G_i M_i$, relația precedentă devine:

$$\iiint G_i' M_i' N_j' k_{12}\, d\boldsymbol{n}\, d\boldsymbol{v}_i\, d\boldsymbol{v}_j = \iiint G_i M_i N_j k_{ij}\, d\boldsymbol{n}\, d\boldsymbol{v}_i\, d\boldsymbol{v}_j. \qquad \text{(IV, 7—12)}$$

Prin scăderea ecuațiilor (IV, 7—11) și (IV, 7—12), se obține:

$$\iiint G_i(M_i N_j - M_i' N_j')k_{ij}\, d\boldsymbol{n}\, d\boldsymbol{v}_i\, d\boldsymbol{v}_j = -\iiint G_i'(M_i N_j - M_i' N_j')k_{ij}\, d\boldsymbol{n}\, d\boldsymbol{v}_i\, d\boldsymbol{v}_j. \qquad \text{(IV,7—13)}$$

Pe baza acestui ultim rezultat, obținem:

$$\iiint G_i(M_i N_j - M_i' N_j')k_{ij}\, d\boldsymbol{n}\, d\boldsymbol{v}_i\, d\boldsymbol{v}_j = \frac{1}{2}\iiint (G_i - G_i')(M_i N_j - M_i' N_j')k_{ij}\, d\boldsymbol{n}\, d\boldsymbol{v}_i\, d\boldsymbol{v}_j. \qquad \text{(IV, 7—14)}$$

În cazul unui gaz unitar, ținînd seama de convenția adoptată în paragraful (IV, 1), relația precedentă se particularizează în forma:

$$\iiint G_1(M_1 N - M_1' N)k_1\, d\boldsymbol{n}\, d\boldsymbol{v}_1\, d\boldsymbol{v} = \frac{1}{2}\iiint (G_1 - G_1')(M_1 N - M_1' N')k_1\, d\boldsymbol{n}\, d\boldsymbol{v}_1\, d\boldsymbol{v}. \qquad \text{(IV, 7—15)}$$

Avînd în vedere că ne referim la ciocnirea între molecule de același fel, înlocuirea vitezei $\boldsymbol{v}_1$ cu viteza $\boldsymbol{v}$ nu modifică valoarea integralelor. Operînd această modificare în membrul doi al ecuației precedente, se obține:

$$\iiint G_1(M_1 N - M_1' N')k_1 d\boldsymbol{n}\, d\boldsymbol{v}_1\, d\boldsymbol{v} = \frac{1}{2}\iiint (G - G')(MN_1 - M'N_1')k_1 d\boldsymbol{n}\, d\boldsymbol{v}_1\, d\boldsymbol{v}. \qquad \text{(IV,7—16)}$$

Dacă în primul membru al ecuațiilor (IV, 7 — 15) și (IV, 7 — 16) se înlocuiește diferența $M_1 N - M_1' N'$ cu $MN_1 - M'N_1'$ rezultă alte două ecuații:

$$\iiint G_1(MN_1 - M' N_1')k_1 d\boldsymbol{n}\, d\boldsymbol{v}_1\, d\boldsymbol{v} = \frac{1}{2}\iiint (G_1 - G_1')(MN_1 - M' N_1')k_1 d\boldsymbol{n}\, d\boldsymbol{v}_1\, d\boldsymbol{v}, \qquad \text{(IV, 7 — 17)}$$

$$\iiint G_1(MN_1 - M'N_1')k_1\, d\boldsymbol{n}\, d\boldsymbol{v}_1\, d\boldsymbol{v} = \frac{1}{2}\iiint (G - G')(M_1 N - M_1' N')k_1\, d\boldsymbol{n}\, d\boldsymbol{v}_1\, d\boldsymbol{v}. \qquad \text{(IV,7—18)}$$

Prin adunarea ecuațiilor (IV, 7—15) — (IV, 7—18), rezultă:

$$\iiint G_1(M_1 N + MN_1 - M_1' N' - M'N_1')k_1\, d\boldsymbol{n}\, d\boldsymbol{v}_1\, d\boldsymbol{v} =$$

$$= \frac{1}{4}\iiint (G + G_1 - G' - G_1')(M_1 N + MN_1 - M_1' N' - M'N_1')k_1 d\boldsymbol{n}\, d\boldsymbol{v}_1\, d\boldsymbol{v}. \qquad \text{(IV, 7—19)}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Pentru $M = N$, ecuația (IV, 7—19) ia forma:

$$\iiint G_1 (MM_1 - M'M_1')k_1 \, d\boldsymbol{n} \, d\boldsymbol{v}_1 \, d\boldsymbol{v} = \frac{1}{4} \iiint (G + G_1 - G' - G_1')(MM_1 - M'M_1')k_1 d\boldsymbol{n} \, d\boldsymbol{v}_1 \, d\boldsymbol{v}, \tag{IV, 7—20}$$

care este o variantă a ecuației (IV, 5—8) pentru un gaz unitar.

Să considerăm acum un amestec de gaze format din speciile moleculare 1 și 2. Fie $f^{(0)}$, funcția de distribuție maxwelliană a vitezelor, definită prin relația:

$$f^{(0)} = n \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{mV^2}{2kT}}.$$

Pe baza celor arătate în paragraful (IV, 2), rezultă:

$$\left.\begin{aligned} f_1^{(0)\prime} \, f^{(0)\prime} &= f_1^{(0)} f^{(0)} \\ f_1^{(0)\prime} \, f_2^{(0)\prime} &= f_1^{(0)} f_2^{(0)} \\ f_2^{(0)\prime} \, f^{(0)\prime} &= f_2^{(0)} f^{(0)} \end{aligned}\right\}. \tag{IV, 7—21}$$

Fie M, o funcție de viteza $\boldsymbol{v}_1$ și M', aceeași funcție de viteza $\boldsymbol{v}_1'$. Să definim funcția $I_1(M)$ cu ajutorul relației:

$$n_1^2 I_1(M) = \iint f_1^{(0)} \, f^{(0)} (M_1 + M - M_1' - M') \, k_1 \, d\boldsymbol{n} \, d\boldsymbol{v}. \tag{IV, 7—22}$$

Cu ajutorul funcțiilor $N(\boldsymbol{v}_1, \boldsymbol{v}_2)$ și $N'(\boldsymbol{v}_1' \boldsymbol{v}_2')$, se pot defini alte două funcții $I_{12}(N)$ și $I_{21}(N)$, după cum urmează:

$$n_1 n_2 I_{12}(N) = \iint f_1^{(0)} \, f_2^{(0)} (N - N') k_{12} \, d\boldsymbol{n} \, d\boldsymbol{v}_2, \tag{IV, 7—23}$$

$$n_1 n_2 I_{21}(N) = \iint f_1^{(0)} f_2^{(0)} \, (N - N') k_{12} \, d\boldsymbol{n} \, d\boldsymbol{v}_1. \tag{IV, 7—24}$$

Dacă G și H sînt alte două funcții de vitezele $\boldsymbol{v}_1$ și $\boldsymbol{v}_2$, se observă că:

$$I(G + H) = I(G) + I(H) \tag{IV, 7—25}$$

și

$$I(aG) = aI(G), \tag{IV, 7—26}$$

relațiile (IV, 7—25) și (IV, 7—26) fiind valabile atît pentru I_1, cît și pentru I_{12} sau I_{21}.

Funcțiile $I_1(M)$ și $I_{12}(N)$ depind de $\boldsymbol{v}_1$, iar funcțiile $I_2(M)$ și $I_{21}(N)$ depind de $\boldsymbol{v}_2$. Pentru definirea integralei complete a funcției I_1 în raport cu viteza $\boldsymbol{v}_1$, să introducem funcțiile G și M de viteza $\boldsymbol{v}_1$. Integrala completă a funcției $I_1(M)$, $[M, G]_1$ se definește după cum urmează:

$$[M, G]_1 = \int G_1 I_1(M) \, d\boldsymbol{v}_1. \tag{IV, 7—27}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Ținînd seama de (IV, 7—22) și aplicînd relația (IV, 7—19), se obține:

$$[M, G]_1 = \frac{1}{4n_1^2} \iiint f^{(0)} f_1^{(0)} (M + M_1 - M' - M_1')(G + G_1 - G' - G_1') k_1 \, d\boldsymbol{n} \, d\boldsymbol{v} \, d\boldsymbol{v}_1. \tag{IV, 7—28}$$

Se observă cu ușurință că:

$$[M, G]_1 = [G, M]_1. \tag{IV, 7—29}$$

Dacă vom considera două funcții M și H de viteza $\boldsymbol{v}_1$ și alte două funcții G și N de viteza $\boldsymbol{v}_2$, integrala completă $[M_1 + G_2, H_1 + N_2]_{12}$ se definește cu ajutorul relației:

$$[M_1 + G_2, H_1 + N_2]_{12} = \int M_1 I_{12} (H_1 + N_2) \, d\boldsymbol{v}_1 + \int G_2 I_{21} (H_1 + N_2) d\boldsymbol{v}_2. \tag{IV, 7—30}$$

Ținînd seama de relațiile (IV, 7—23) și (IV, 7—24), și aplicînd formula (IV, 7—15), rezultă:

$$[M_1 + G_2, H_1 + N_2]_{12} = \frac{1}{2n_1 n_2} \iiint f_1^{(0)} f_2^{(0)} (M_1 + G_2 - M_1' - G_2') \times$$

$$\times (M_1 + N - M_1' - N_2') k_{12} \, d\boldsymbol{n} \, d\boldsymbol{v}_1 \, d\boldsymbol{v}_2. \tag{IV, 7—31}$$

Și în acest caz observăm că:

$$[M_1 + G_2, H_1 + N_2]_{12} = [H_1 + N_2, M_1 + G_2]_{12}. \tag{IV, 7—32}$$

În fine, expresia integrală $\{M, G\}$ se definește cu ajutorul relației

$$n_1 n_2 \{M, G\} = n_1^2 [M, G]_1 + n_1 n_2 [M_1 + M_2, G_1 + G_2]_{12} + n_2^2 [M, G]_2, \tag{IV, 7—33}$$

în care funcțiile M și G sînt definite în ambele domenii de viteză $\boldsymbol{v}_1$ și $\boldsymbol{v}_2$. Ca și în cazurile anterioare, pe baza liniarității acestei expresii integrale în raport cu funcțiile M și G, rezultă:

$$\{M, G\} = \{G, M\}, \tag{IV, 7—34}$$

$$\{M, G + H\} = \{M, G\} + \{M, H\}, \tag{IV, 7—35}$$

$$\{M, aG\} = a\{M, G\}, \tag{IV, 7—36}$$

în care a este o constantă.

Dacă numerele de molecule pe unitatea de volum din cele două specii moleculare prezente în amestec, n_1 și n_2, nu apar explicit în funcțiile M și G, avînd în vedere că $f^{(0)}$ depinde liniar de n, funcțiile I_1 și I_{12} ca și expresiile integrale complete $[M, G]_1$, $[M_1 + G_2, H_1 + N_2]_{12}$, sînt de asemenea independente de n_1 și n_2.

Dacă în relația (IV, 7—28) se pune $G = M$, obținem:

$$[M, M]_1 = \frac{1}{4n_1^2} \iiint f^{(0)} f_1^{(0)} (M + M_1 - M' - M_1')^2 k_1 \, d\boldsymbol{n} \, d\boldsymbol{v} \, d\boldsymbol{v}_1 \geqslant 0. \tag{IV, 7—37}$$

În mod analog, din (IV, 1—31) și (IV, 1—33) rezultă:

$$[M_1 + G_2, M_1 + G_2]_{12} \geqslant 0 \tag{IV, 7—38}$$

și

$$\{M, M\} \geqslant 0. \tag{IV, 7—39}$$

BCUJAS CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Dacă

$$M + M_1 = M' + M_1',$$

atunci în (IV, 7—37) este valabil semnul de egalitate. Cu alte cuvinte, soluția $M_1(v_1)$ a ecuației $I_1(M) = 0$ sau $[M, M]_1 = 0$, este un invariant sumațional de ciocnire. În mod analog, dacă în (IV, 7—38) se pune semnul de egalitate, se obține:

$$M_1 + G_2 = M_1' + G_2'.$$

Corespunzător, din relația (IV, 7—39), condiția:

$$\{M, M\} = 0, \qquad \text{(IV, 7—40)}$$

ținînd seama de (IV, 7—33), are următoarele consecințe:

$$\begin{aligned} &[M, M]_1 = 0, \\ &[M_1 + M_2, M_1 + M_2]_{12} = 0, \\ &[M, M]_2 = 0, \end{aligned} \qquad \text{(IV, 7—41)}$$

care pot fi transcrise după cum urmează:

$$\begin{aligned} &M + M_1 = M' + M_1', \\ &M_1 + M_2 = M_1' \oplus M_2', \\ &M_2 + M = M_2' + M'. \end{aligned} \qquad \text{(IV, 7—42)}$$

Din relațiile (IV, 7—42), urmează că soluțiile $M_1(v_1)$ și $M_2(v_2)$ ale ecuației (IV, 7—40) reprezintă niște invarianți sumaționali de ciocnire.

8. METODA LUI ENSKOG DE REZOLVARE A ECUAȚIEI LUI BOLTZMANN. APROXIMAȚIA DE ORDINUL ZERO

Pentru rezolvarea ecuației lui Boltzmann, Enskog a aplicat o metodă perturbațională ce permite găsirea funcției necunoscute de distribuție f prin aproximații succesive. Prezentarea acestei metode formează obiectul paragrafelor următoare.

Să considerăm pentru început un gaz unitar. Ecuația lui Boltzmann poate fi pusă sub forma:

$$Q(f) = 0, \qquad \text{(IV, 8—1)}$$

în care

$$Q(f) = \mathcal{D}f - \iint (ff_1' - ff_1) k_1 \, d\varkappa \, dv_1. \qquad \text{(IV, 8—2)}$$

Funcția de distribuție f poate fi dezvoltată într-o serie infinită de forma:

$$f = f^{(0)} f^{(1)} + f^{(2)} + \ldots, \qquad \text{(IV, 8—3)}$$

presupusă uniform convergentă. În continuare, să admitem că este posibilă următoarea dezvoltare:

$$\begin{aligned} Q(f) &= Q(f^{(0)} + f^{(1)} + f^{(2)} + \ldots) = \\ &= Q^0(f^{(0)} + Q^{(1)}(f^{(0)}, f^{(1)}) + Q^{(2)}(f^{(0)}, f^{(1)}, f^{(2)}) + \ldots, \end{aligned} \qquad \text{(IV, 8—4)}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

astfel încît termenul de ordinul l conține numai primii l termeni din seria (IV, 8—3). Funcțiile $f^{(l)}$, trebuie să satisfacă condițiile:

$$Q^{(0)}(f^{(0)}) = 0, \tag{IV, 8—5}$$

$$Q^{(1)}(f^{(0)}, f^{(1)}) = 0, \tag{IV, 8—6}$$

$$Q^{(2)}(f^{(0)}, f^{(1)}, f^{(2)}) = 0, \tag{IV, 8—7}$$

care sînt compatibile cu ecuația (IV, 8—1). Ecuațiile (IV, 8—5), (IV, 8—6) și (IV, 8—7) permit determinarea funcțiilor $f^{(0)}$, $f^{(1)}$, $f^{(2)}$, $\cdots$ etc. Odată în posesia acestora, aproximațiile succesive ale funcției f, vor fi: $f^{(0)}$, $f^{(0)} + f^{(1)}$, $f^{(0)} + f^{(1)} + f^{(2)}$ etc.

Să transcriem acum expresia (IV, 8—2) în forma:

$$Q(f) = \mathfrak{D}f + J(f, f_1), \tag{IV, 8—8}$$

în care

$$J(MG_1) = \iint (MG_1 - M'G_1')\, k_1\, dm\, dv_1, \tag{IV, 8—9}$$

iar operatorul $\mathfrak{D}$ are semnificația dată de relația (IV, 1—34). Introducînd dezvoltarea (IV, 8—3) în ecuația (IV, 8—8), se obține:

$$Q(f) = \mathfrak{D}\Sigma f^{(l)} + J\{(\Sigma f^{(l)})(\Sigma f_1^{(m)})\} \tag{IV, 8—10}$$

sau

$$Q(f) = \Sigma\mathfrak{D} f^{(l)} + \Sigma\Sigma J(f^{(l)} f_1^{(m)}). \tag{IV, 8—11}$$

Pentru continuarea calculelor, Enskog a introdus funcția $J^{(l)}$ avînd forma:

$$J^{(l)} = J^{(l)}(f^{(0)}, f^{(1)}, \ldots f^{(l)}) =$$

$$= J(f^{(0)} f_1^{(l)}) + J(f^{(1)} f_1^{(l-1)}) + \ldots + J(f^{(l)} f_1^{(0)}). \tag{IV, 8—12}$$

Suma $\Sigma\mathfrak{D} f^{(l)}$ a fost pusă de Enskog sub forma unei serii, astfel încît:

$$\mathfrak{D}^{(0)} = 0, \tag{IV, 8—13}$$

iar pentru $l > 0$, $\mathfrak{D}^{(l)} = \mathfrak{D}^{(l)}(f^{(0)}, f^{(1)}, \cdots f^{(l-1)})$. Ținînd seama de relația (IV, 8—8) și de posibilitatea dezvoltării în serie a fiecărui termen, din aceasta se poate obține:

$$Q^{(l)} = J^{(l)} + \mathfrak{D}^{(l)}, \tag{IV, 8—14}$$

în care, avînd în vedere (IV, 8—1) și (IV, 8—13), rezultă:

$$Q^{(0)} = J^{(0)} = 0 \tag{IV, 8—15}$$

și

$$Q^{(l)} = J^{(l)} + \mathfrak{D}^{(l)} = 0, \tag{IV, 8—16}$$

pentru $l > 0$.

Pe baza relațiilor (IV, 8—15) și (IV, 8—12), obținem:

$$J(f^{(0)} f_1^{(0)}) = 0 \tag{IV, 8—17}$$

sau, ținînd seama de (IV, 8—9),

$$f^{(0)} f_1^{(0)} = f^{(0)\prime} f_1^{(0)\prime}, \qquad \text{(IV, 8—18)}$$

expresie analoagă cu relaţia (IV, 2—12). În asemenea condiţii, rezultă:

$$\ln f^{(0)} = \alpha^{(1)} + \alpha^{(2)} \cdot m\boldsymbol{v} + \alpha^{()} \frac{mv^2}{2} \qquad \text{(IV, 8—19)}$$

şi

$$^{(0)} = n \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{m(v-v_0)^2}{2kT}}. \qquad \text{(IV, 8—20)}$$

Ţinînd seama că acest rezultat a fost stabilit doar pe baza relaţiei (IV, 8—15), mărimile $n(\boldsymbol{r}, t)$, $v_0(\boldsymbol{r}, t)$, şi $T = T(\boldsymbol{r}, t)$ care intervin în relaţia (IV, 8—20), nu reprezintă neapărat numărul de molecule pe unitatea de volum, viteza de masă şi temperatura gazului. Aceste proprietăţi pot fi însă determinate astfel încît să aibă semnificaţiile înainte menţionate. Pentru aceasta este necesar ca:

$$\int f^{(0)} \, d\boldsymbol{v} = \int f \, d\boldsymbol{v} = n, \qquad \text{(IV, 8—21)}$$

$$\int f^{(0)} m\boldsymbol{V} \, d\boldsymbol{v} = \int f m\boldsymbol{V} \, d\boldsymbol{v} = \rho \boldsymbol{v}_0, \qquad \text{(IV, 8—22)}$$

$$\int f^{(0)} \frac{1}{2} mV^2 \, d\boldsymbol{v} = \int f \frac{1}{2} mV^2 \, d\boldsymbol{v} = \frac{3}{2} nkT. \qquad \text{(IV, 8—23)}$$

Aceste expresii pot fi generalizate după cum urmează:

$$\int (f - f^{(0)}) \, G^{(i)} \, d\boldsymbol{v} = 0, \qquad \text{(IV, 8—24)}$$

în care:

$$\left.\begin{aligned} G^{(1)} &= 1 \\ G^{(2)} &= m\boldsymbol{V} \\ G^{(3)} &= \frac{mV^2}{2} \end{aligned}\right\}. \qquad \text{(IV, 8—25)}$$

Ţinînd seama de relaţia (IV, 8—3), condiţia (IV, 8—24) poate fi transcrisă în forma:

$$\int \left(\sum_{i=1}^{\infty} f^{(i)} \right) G^{(i)} \, d\boldsymbol{v} = 0. \qquad \text{(IV, 8—26)}$$

9. SOLUŢIA GENERALĂ A ECUAŢIEI LUI BOLTZMANN

Ecuaţia (IV, 8—16), ţinînd seama de relaţia (IV, 8—12), poate fi pusă sub forma:

$$J(f^{(0)} f_1^{(i)}) + J(f^{(i)} f_1^{(0)}) = -\mathfrak{D}^{(i)} - J(f^{(1)} f_1^{(i-1)}) - \ldots - J(f^{(i-1)} f_1^{(1)}). \qquad \text{(IV, 9—1)}$$

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

În membrul doi al ecuației (IV, 9—1) figurează funcțiile $f^{(0)}$, $f^{(1)}, \ldots, f^{(l-1)}$, reprezentînd soluțiile ecuațiilor $Q^{(0)}=0 \ldots Q^{(l-1)}=0$, și fiind, ca atare, cunoscute. Membrul întîi al ecuației (IV, 9—1) conține funcția necunoscută $f^{(l)}$. Dacă $M^{(l)}$ este o soluție a ecuației (IV, 9—1), orice altă soluție a aceleiași ecuații diferă de $M^{(l)}$ prin cantitatea $\psi^{(l)}$ care reprezintă soluția ecuației:

$$J(f^{(0)}\,\psi_1^{(l)}) + J(\psi^{(l)}\,f_1^{(0)}) = 0. \qquad \text{(IV, 9—2)}$$

Soluția generală a ecuației (IV, 9—1) constă din suma dintre $M^{(l)}$ și soluția generală a ecuației (IV, 9—2). Pentru rezolvarea ecuației (IV, 9—2), să introducem funcția $\Phi^{(l)}$, astfel încît $\psi^{(l)} = \Phi^{(l)} f^{(0)}$. Substituția operată comută problema determinării funcției $\psi^{(l)}$, la determinarea funcției $\Phi^{(l)}$. Să presupunem că $\Phi^{(l)}$ este o funcție oarecare de viteza v. În asemenea condiții, avînd în vedere relațiile (IV, 8—9) și (IV, 7—22), rezultă:

$$J(f^{(0)}\,f_1^{(0)}\,\Phi_1^{(l)}) + J(f^{(0)}\,\Phi^{(l)}\,f_1^{(0)}) =$$

$$= \iint f^{(0)}\,f_1^{(0)}\,(\Phi^{(l)} + \Phi_1^{(l)} - \Phi^{(l)\prime} - \Phi_1^{(l)\prime})\,k_1\,\mathrm{d}n\,\mathrm{d}v_1 = n^2 I\,(\Phi^{(l)}). \qquad \text{(IV, 9—3)}$$

Ținînd seama de acest ultim rezultat, ecuația (IV, 9—2) ia forma:

$$I\,(\Phi^{(l)}) = 0. \qquad \text{(IV, 9—4)}$$

Potrivit celor arătate în paragraful (IV, 7), soluția acestei ecuații poate fi scrisă după cum urmează:

$$\Phi^{(l)} = \alpha^{(1,l)} + \alpha^{(2,l)} \cdot m\boldsymbol{v} + \alpha^{(3,l)}\,\frac{mv^2}{2}, \qquad \text{(IV, 9—5)}$$

în care $\alpha^{(1,l)}$, $\alpha^{(2,l)}$ și $\alpha^{(3,l)}$ reprezintă funcții arbitrare de poziție și timp. Dacă se cunoaște funcția $\Phi^{(l)}$, funcția $\psi^{(l)}$ se obține cu ușurință. Într-adevăr, ținînd seama de substituția înainte operată, rezultă:

$$\psi^{(l)} = f^{(0)}\,(\alpha^{(1,l)} + \alpha^{(2,l)} \cdot m\boldsymbol{v} + \alpha^{(3,l)}\,\frac{mv^2}{2}. \qquad \text{(IV, 9—6)}$$

Constantele $\alpha^{(1,l)}$, $\alpha^{(2,l)}$ și $\alpha^{(3,l)}$ se aleg astfel încît pentru $l > 0$, să fie îndeplinită condiția:

$$\int f^{(l)}\,G^{(i)}\,\mathrm{d}\boldsymbol{v} = 0, \qquad \text{(IV, 9—7)}$$

compatibilă atît cu ecuația (IV, 9—1), cît și cu relația (IV, 8—26). Astfel alese, mărimile $\alpha^{(i,l)}$ depind doar de $n(\boldsymbol{r}, t)$, $\boldsymbol{v}_0(\boldsymbol{r}, t)$ și $T(\boldsymbol{r}, t)$, precum și de derivatele de ordin superior ale acestora, în regiunea din extremitatea vectorului $\boldsymbol{r}$ și la momentul t. Ecuația (IV, 8—16), împreună cu condițiile (IV, 9—7), permit determinarea funcției $f^{(l)}$.

10. DEZVOLTAREA FUNCȚIEI $\mathfrak{D}\,f$

În paragraful (IV, 8) s-a arătat că:

$$\mathfrak{D}\,f = \mathfrak{D}\,\Sigma f^{(l)} = \Sigma\mathfrak{D}\,f^{(l)}.$$

Din dezvoltarea $\Sigma \mathfrak{D} f^{(l)}$, pînă acum cunoaștem doar primul termen care, potrivit relației (IV, 8—13), este nul. Forma dezvoltării (și implicit termenul $\mathfrak{D}^{(l)}$ pentru $l > 0$) trebuie să fie astfel aleasă încît ecuația (IV, 8—16) să admită soluții. Pentru a găsi condiția de rezolvare, să considerăm ecuația:

$$\int (J^{(l)} + \mathfrak{D}^{(l)})\, G^{(i)}\, d\boldsymbol{v} = 0,$$

în care G_i reprezintă unul din cei trei invarianți sumaționali de ciocnire, definiți prin relațiile (IV, 8—25). Ținînd seama de relația (IV, 8—12), se observă că integrala $\int J^{(l)}\, G^{(i)}\, d\boldsymbol{v}$ poate fi descompusă într-o sumă de integrale (IV, 7—19) și (IV, 7—20). Acestea se anulează întrucît mărimea G_i reprezintă un invariant sumațional de ciocnire. Condiția de rezolvare a ecuației (IV, 8—16) este deci:

$$\int \mathfrak{D}^{(l)}\, G^{(i)}\, d\boldsymbol{v} = 0. \qquad \text{(IV, 10—1)}$$

Această condiție este nu numai necesară, dar și suficientă. Într-adevăr, punînd:

$$f^{(l)} = f^{(0)} \chi^{(l)}, \qquad \text{(IV, 10—2)}$$

în care $\chi^{(l)}$ este o funcție de viteza $\boldsymbol{v}$ și ținînd seama de relația (IV, 9—3), ecuația (IV, 8—16) se transcrie în forma:

$$n^2 I(\chi^{(l)}) = -\mathfrak{D}^{(l)} - J(f^{(1)} f_1^{(l-1)}) - \cdots - J(f^{(l-1)} f_1^{(1)}). \qquad \text{(IV, 10—3)}$$

S-a obținut în acest mod o ecuație integrală liniară neomogenă de speța a doua. Ecuația integrală liniară omogenă de speța a doua corespunzătoare este $n^2 I(\chi^{(l)}) = 0$, ale cărei soluții independente sînt $\chi^{(l)} = G^{(i)}$ $(i = 1, 2, 3)$. Potrivit teoriei ecuațiilor integrale, ecuația (IV, 10—3) posedă soluții numai dacă este satisfăcută condiția:

$$\int G^{(i)} \{ -\mathfrak{D}^{(l)} - J(f^{(1)} f_1^{(l-1)} - \cdots - J(f^{(l-1)} f_1^{(1)}) \}\, d\boldsymbol{v} = 0.$$

După cum s-a arătat în paragraful anterior, suma integralelor ce conțin funcțiile J se anulează. Rămîne doar $\int \mathfrak{D}^{(l)}\, G^{(i)}\, d\boldsymbol{v} = 0$, deci condiția (IV, 10—1) este și suficientă pentru ca ecuația (IV, 8—16) să admită soluții.

Pentru a putea opera dezvoltarea funcției $\mathfrak{D} f$, să observăm că, ținînd seama de relația (IV, 8—3), tensorul de presiune P și vectorul de flux termic $\boldsymbol{q}$, pot fi dezvoltați după cum urmează:

$$\mathsf{P} = \sum_0^\infty \mathsf{P}^{(l)}, \qquad \text{(IV, 10—4)}$$

$$\boldsymbol{q} = \sum_0^\infty \boldsymbol{q}^{(l)}, \qquad \text{(IV, 10—5)}$$

în care:

$$\mathsf{P}^{(l)} = \int m \boldsymbol{V} \boldsymbol{V} f^{(l)}\, d\boldsymbol{v} \qquad \text{(IV, 10—6)}$$

și

$$\boldsymbol{q}^{(l)} = \frac{1}{2} \int m V^2 \boldsymbol{V} f^{(l)}\, d\boldsymbol{v}. \qquad \text{(IV, 10—7)}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Ținînd seama de faptul că funcția $f^{(0)}$ este dată de relația (IV, 8—20), urmează că $q^{(0)}=0$ și că elementele nediagonale ale tensorului $\mathsf{P}^{(0)}$ se anulează, iar elementele diagonale sînt egale cu nkT. Din cele arătate, rezultă:

$$\mathsf{P}^{(0)} = nkT = \mathsf{U}P, \qquad \text{(IV, 10—8)}$$

în care P este presiunea hidrostatică, iar U este tensorul unitate (Apendice VII). Ținînd seama de dezvoltările operate asupra tensorului de presiune și vectorului de flux termic q, ecuațiile de schimb ale proprietăților moleculare (IV, 6—1), (IV, 6—6) și (IV, 6—8), pot fi transcrise după cum urmează:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{r}} \cdot (n\boldsymbol{v}_0), \qquad \text{(IV, 10—9)}$$

$$\frac{\partial \boldsymbol{v}_0}{\partial t} = -\left(v_0 \cdot \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{r}}\right)\boldsymbol{v}_0 + \boldsymbol{F} - \frac{1}{\rho}\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{r}} \cdot \Sigma \mathsf{P}^{(l)}, \qquad \text{(IV, 10—10)}$$

$$\frac{\partial T}{\partial t} = -\boldsymbol{v}_0 \cdot \frac{\partial T}{\partial \boldsymbol{r}} - \frac{2}{3kn}\left\{\Sigma \mathsf{P}^{(l)} : \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{r}}\boldsymbol{v}_0 + \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{r}}\Sigma \boldsymbol{q}^{(l)}\right\}. \qquad \text{(IV, 10—11)}$$

Derivatele în raport cu timpul ale numărului de molecule pe unitatea de volum n, vitezei medii de masă $\boldsymbol{v}_0$ și temperaturii T, pot fi puse sub forma unor sume de termeni, indicele de sumare fiind l, după cum urmează:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \Sigma \frac{\partial_l n}{\partial t}, \qquad \text{(IV, 10—12)}$$

$$\frac{\partial \boldsymbol{v}_0}{\partial t} = \Sigma \frac{\partial_l \boldsymbol{v}_0}{\partial t}, \qquad \text{(IV, 10—13)}$$

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \Sigma \frac{\partial_l T}{\partial t}, \qquad \text{(IV, 10—14)}$$

astfel încît:

$$\frac{\partial_0 n}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{r}} \cdot (n\boldsymbol{v}_0), \qquad \text{(IV, 10—15)}$$

$$\frac{\partial_l n}{\partial t} = 0, \qquad \text{(IV, 10—16)}$$

$$\frac{\partial_0 \boldsymbol{v}_0}{\partial t} = -\left(\boldsymbol{v}_0 \cdot \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{r}}\right)\boldsymbol{v}_0 + \boldsymbol{F} - \frac{1}{\rho}\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{r}} \cdot \mathsf{P}^{(0)} = \qquad \text{(IV, 10—17)}$$

$$= -\left(\boldsymbol{v}_0 \cdot \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{r}}\right)\boldsymbol{v}_0 + \boldsymbol{F} - \frac{1}{\rho}\frac{\partial P}{\partial \boldsymbol{r}},$$

$$\frac{\partial_l \boldsymbol{v}_0}{\partial t} = -\frac{1}{\rho}\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{r}} \mathsf{P}^{(l)}, \qquad \text{(IV, 10—18)}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$\frac{\partial_0 T}{\partial t} = -\boldsymbol{v}_0 \cdot \frac{\partial T}{\partial \boldsymbol{r}} - \frac{2}{3kn}\left\{ \mathsf{P}^{(0)} : \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{r}}\boldsymbol{v}_0 + \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{r}} \cdot \boldsymbol{q}^{(0)} \right\} = \tag{IV, 10—19}$$

$$= -\boldsymbol{v}_0 \cdot \frac{\partial T}{\partial \boldsymbol{r}} - \frac{2T}{N}\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{r}} \cdot \boldsymbol{v}_0,$$

$$\frac{\partial_l T}{\partial t} = -\frac{2}{3kn}\left\{ \mathsf{P}^{(l)} : \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{r}}\boldsymbol{v}_0 + \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{r}} \cdot \boldsymbol{q}^{(l)} \right\}. \tag{IV, 10—20}$$

Relațiile (IV, 10—16), (IV, 10—18) și (IV, 10—20) sînt valabile pentru $l > 0$.

În fine, să considerăm și o primă aproximație a operatorului $\frac{\mathrm{D}}{\mathrm{D}t}$, avînd forma:

$$\frac{\mathrm{D}_0}{\mathrm{D}t} = \frac{\partial_0}{\partial t} + \boldsymbol{v}_0 \cdot \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{r}}. \tag{IV, 10—21}$$

Ținînd seama de relațiile (IV, 10—15), (IV, 10—17) și (IV, 10—19), rezultă:

$$\frac{\mathrm{D}_0 n}{\mathrm{D}t} = -n\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{r}} \cdot \boldsymbol{v}_0, \tag{IV, 10—22}$$

$$\frac{\mathrm{D}_0 \boldsymbol{v}_0}{\mathrm{D}t} = \boldsymbol{F} - \frac{1}{\rho}\frac{\partial P}{\partial \boldsymbol{r}}, \tag{IV, 10—23}$$

$$\frac{\mathrm{D}_0 T}{\mathrm{D}t} = -\frac{2T}{3}\left(\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{r}} \cdot \boldsymbol{v}_0\right). \tag{IV, 10—24}$$

Prin eliminarea expresiei $\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{r}} \cdot \boldsymbol{v}_0$ între relațiile (IV, 10—22) și (IV, 10—24), se obține:

$$\frac{\mathrm{D}_0}{\mathrm{D}t}\left(\frac{n}{T^{3/2}}\right) = 0. \tag{IV, 10—25}$$

Fie M o funcție de timp, prin intermediul funcțiilor n, $\boldsymbol{v}_0$ și T. Evident,

$$\frac{\partial M}{\partial t_l} = \frac{\partial M}{\partial n}\frac{\partial n}{\partial t} + \frac{\partial M}{\partial \boldsymbol{v}_0} \cdot \frac{\partial \boldsymbol{v}_0}{\partial t} + \frac{\partial M}{\partial T}\frac{\partial T}{\partial t}. \tag{IV, 10—26}$$

Ținînd seama de relațiile (IV, 10—12), (IV, 10—13) și (IV, 10—14), relația (IV, 10—26) se transcrie în forma:

$$\frac{\partial M}{\partial t} = \sum_0^\infty \left(\frac{\partial M}{\partial n}\frac{\partial_l n}{\partial t} + \frac{\partial M}{\partial \boldsymbol{v}_0} \cdot \frac{\partial_l \boldsymbol{v}_0}{\partial t} + \frac{\partial M}{\partial T}\frac{\partial_l T}{\partial t} \right) = \sum_0^\infty \frac{\partial_l M}{\partial t} \tag{IV, 10—27}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

în care:

$$\frac{\partial_l M}{\partial t} = \frac{\partial M}{\partial n}\frac{\partial_l n}{\partial t} + \frac{\partial M}{\partial \boldsymbol{v}_0}\cdot\frac{\partial_l \boldsymbol{v}_0}{\partial t} + \frac{\partial M}{\partial T}\frac{\partial_l T}{\partial t}. \qquad \text{(IV, 10—28)}$$

Avînd în vedere relațiile (IV, 10—27), (IV, 1—34) și (IV, 8—3), obținem:

$$\mathfrak{D}f = \left(\sum_l \frac{\partial_l}{\partial t} + \boldsymbol{v}\cdot\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{r}} + \boldsymbol{F}\cdot\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{v}}\right)\sum_m f^{(m)} = \qquad \text{(IV, 10—29)}$$

$$= \sum_l \sum_m \frac{\partial_l f^{(m)}}{\partial t} + \sum_m \left(\boldsymbol{v}\cdot\frac{\partial f^{(m)}}{\partial \boldsymbol{r}} + \boldsymbol{F}\cdot\frac{\partial f^{(m)}}{\partial \boldsymbol{v}}\right).$$

După cum s-a arătat în paragraful IV, 8, primul termen al dezvoltării $\mathfrak{D}f = \Sigma\mathfrak{D}f^{(l)}$, propus de Enskog, este $\mathfrak{D}^{(0)}=0$. În ce privește termenul $\mathfrak{D}^{(l)}$ pentru $l \rhd 0$, acesta a fost pus de Enskog sub forma:

$$\mathfrak{D}^{(l)} = \mathfrak{D}^{(l)}(f^{(0)}, f^{(1)}, \ldots f^{(l-1)}) =$$

$$= \frac{\partial_0 f^{(l-1)}}{\partial t} + \frac{\partial_1 f^{(l-2)}}{\partial t} + \cdots + \qquad \text{(IV, 10—30)}$$

$$+ \frac{\partial_{l-1} f^{(0)}}{\partial t} + \boldsymbol{v}\cdot\frac{\partial f^{(l-1)}}{\partial \boldsymbol{r}} + \boldsymbol{F}\cdot\frac{\partial f^{(l-1)}}{\partial \boldsymbol{v}}.$$

Să arătăm în continuare că o asemenea dezvoltare este compatibilă cu condiția:

$$\int \mathfrak{D}^{(l)} G^{(i)}\, \mathrm{d}\boldsymbol{v} = 0. \qquad \text{(IV, 10—1)}$$

ca ecuația (IV, 8—16) să admită soluții. Cum pentru $\mathfrak{D}^{(0)}=0$, condiția (IV, 10—1) este îndeplinită, să arătăm în continuare că aceasta este îndeplinită și pentru $l>0$. În acest scop, să dezvoltăm integralele $\int G^{(i)}\mathfrak{D}f\mathrm{d}\boldsymbol{v}$, evaluate în paragraful IV, 6, după cum urmează:

$$\int G^{(i)}\mathfrak{D}f\mathrm{d}\boldsymbol{v} = \Sigma\int G^{(i)}\mathfrak{D}^{(l)}\,\mathrm{d}\boldsymbol{v}, \qquad \text{(IV, 10—31)}$$

în care, ținînd seama de relațiile (IV, 6—1), (IV, 6—6) și (IV, 6—7), rezultă:

$$\int G^{(1)}\mathfrak{D}^{(1)}\,\mathrm{d}\boldsymbol{v} = \frac{\mathrm{D}_0 n}{\mathrm{D}t} + n\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{r}}\cdot\boldsymbol{v}_0, \qquad \text{(IV, 10—32)}$$

$$\int G^{(1)}\mathfrak{D}^{(l)}\,\mathrm{d}\boldsymbol{v} = \frac{\partial_{l-1} n}{\partial t} \qquad (l \rhd 1), \qquad \text{(IV, 10—33)}$$

$$\int G^{(2)}\mathfrak{D}^{(1)}\,\mathrm{d}\boldsymbol{v} = \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{r}}\cdot\mathrm{P}^{(0)} - \rho\left(\boldsymbol{F} - \frac{\mathrm{D}_0\boldsymbol{v}_0}{\mathrm{D}t}\right), \qquad \text{(IV, 10—34)}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$\int G^{(2)}\,\mathfrak{D}^{(l)}\,d\boldsymbol{v} = \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{r}}\cdot \mathsf{P}^{(l-1)} + \rho\frac{\partial_{l-1}\,\boldsymbol{v}_0}{\partial t} \qquad (l>1), \qquad \text{(IV, 10—35)}$$

$$\int G^{(3)}\,\mathfrak{D}^{(1)}\,d\boldsymbol{v} = \frac{D_0}{Dt}\left(\frac{3}{2}\,nkT\right) + \mathsf{P}^{(0)} : \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{r}}\,\boldsymbol{v}_0 + \frac{3}{2}\,nkT\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{r}}\cdot \boldsymbol{v}_0, \qquad \text{(IV, 10—36)}$$

$$\int G^{(3)}\,\mathfrak{D}^{(l)}\,d\boldsymbol{v} = \frac{\partial_{l-1}}{\partial t}\left(\frac{3}{2}\,nkT\right) + \mathsf{P}^{(l-1)} : \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{r}}\,\boldsymbol{v}_0 + \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{r}}\cdot \boldsymbol{q}^{(l-1)} \qquad (l>1). \qquad \text{(IV, 10—37)}$$

Ţinînd seama de relaţiile (IV, 10—15) — (IV, 10—24), urmează că expresiile (IV, 10—32) — (IV, 10—37) se anulează, deci condiţia (IV, 10—1) este satisfăcută.

11. TERMENUL $f^{(1)}$ DIN FUNCŢIA f

Funcţia $f^{(1)}$ se va determina din ecuaţia:

$$Q^{(1)} = \mathfrak{D}^{(1)} + J^{(1)} = 0. \qquad \text{(IV, 11—1)}$$

Ţinînd seama de relaţia (IV, 5—13), termenul $\mathfrak{D}^{(1)}$ poate fi pus sub forma:

$$\mathfrak{D}^{(1)} = \frac{D_0 f^{(0)}}{Dt} + \boldsymbol{V}\cdot\frac{\partial f^{(0)}}{\partial \boldsymbol{r}} + \left(\boldsymbol{F} - \frac{D_0 \boldsymbol{v}_0}{Dt}\right)\cdot\frac{\partial f^{(1)}}{\partial \boldsymbol{V}} - \frac{\partial f^{(0)}}{\partial \boldsymbol{V}}\,\boldsymbol{V} : \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{r}}\,\boldsymbol{v}_0 \qquad \text{(IV, 11—2)}$$

sau, avînd în vedere relaţia (IV, 10—23),

$$\mathfrak{D}^{(1)} = f^{(0)}\left\{\frac{D_0 \ln f^{(0)}}{Dt} + \boldsymbol{V}\cdot\frac{\partial \ln f^{(0)}}{\partial \boldsymbol{r}} + \frac{1}{\rho}\frac{\partial P}{\partial \boldsymbol{r}}\cdot\frac{\partial \ln f^{(0)}}{\partial \boldsymbol{V}} - \frac{\partial \ln f^{(0)}}{\partial \boldsymbol{V}}\,\boldsymbol{V} : \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{r}}\,\boldsymbol{v}_0\right\}. \qquad \text{(IV, 11—3)}$$

Din relaţia (IV, 8—20) în forma sa logaritmică:

$$\ln f^{(0)} = \text{const} + \ln\left(\frac{n}{T^{3/2}}\right) - \frac{mV^2}{2kT}, \qquad \text{(IV, 11—4)}$$

rezultă:

$$\frac{\partial \ln f^{(0)}}{\partial \boldsymbol{V}} = -\frac{m\boldsymbol{V}}{kT}. \qquad \text{(IV, 11—5)}$$

Pe baza relaţiilor (IV, 10—24) şi (IV, 10—25), se obţine:

$$\frac{D_0 \ln f^{(0)}}{Dt} = \frac{mV^2}{2kT^2}\frac{D_0 T}{Dt} = -\frac{mV^2}{3kT}\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{r}}\cdot \boldsymbol{v}_0. \qquad \text{(IV, 11—6)}$$

Avînd în vedere relaţiile (IV, 11—5) şi (IV, 11—6), suma algebrică a primului şi ultimului termen din paranteza relaţiei (IV, 11—3) este egală cu:

$$\frac{m}{kT}\,\overset{0}{\boldsymbol{V}}\boldsymbol{V} : \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{r}}\,\boldsymbol{v}_0,$$

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

în care $\overset{0}{V}V$ este dat de relația (46) din Apendice VII. Suma celor doi termeni mijlocii din aceeași paranteză este egală cu:

$$V\cdot\left(\frac{\partial \ln f^{(0)}}{\partial r}-\frac{m}{\rho kT}\frac{\partial P}{\partial r}\right)=V\frac{\partial \ln\left(\frac{f^{(0)}}{nkT}\right)}{\partial r}=$$

$$=V\cdot\left(\frac{\partial \ln T^{-\frac{5}{2}}}{\partial r}+\frac{mV^2}{2kT^2}\frac{\partial T}{\partial r}\right)=\left(\frac{mV^2}{2kT}-\frac{5}{2}\right)V\cdot\frac{\partial \ln T}{\partial r}.$$

Ecuația (IV, 11—2) poate fi scrisă sub forma:

$$\mathfrak{D}^{(1)}=f^{(0)}\left\{\left(\frac{mV^2}{2kT}-\frac{5}{2}\right)V\cdot\frac{\partial \ln T}{\partial r}+\frac{m}{kT}\overset{0}{V}V:\frac{\partial}{\partial r}v_0\right\}=$$

$$=f^{(0)}\left\{\left(\mathcal{V}^2-\frac{5}{2}\right)V\cdot\frac{\partial \ln T}{\partial r}+2\mathcal{V}\overset{0}{\mathcal{V}}:\frac{\partial}{\partial r}v_0\right\},\qquad\text{(IV, 11—7)}$$

în care $\mathcal{V}$ este viteza redusă, definită prin relația (IV, 3—12).

Prin particularizarea relației (IV, 8—12) pentru $l=1$, se obține:

$$J^{(1)}=J(f^{(0)}f_1^{(1)})+J(f^{(1)}f_1^{(0)}).\qquad\text{(IV, 11—8)}$$

Punînd, pe baza relației (IV, 10—2), $f^{(1)}=f^{(0)}\chi^{(1)}$ și, ținînd seama de relația (IV, 9—3), rezultă:

$$J^{(1)}=n^2I(\chi^{(1)}).$$

Avînd în vedere relațiile (IV, 11—1) și (IV, 11—7), precum și acest ultim rezultat, se poate scrie:

$$n^2I(\chi^{(1)})=-f^{(0)}\left\{\left(\mathcal{V}^2-\frac{5}{2}\right)V\cdot\frac{\partial \ln T}{\partial r}+2\mathcal{V}\overset{0}{\mathcal{V}}:\frac{\partial}{\partial r}v_0\right\}.\qquad\text{(IV, 11—9)}$$

Cum funcția $I(\chi^{(1)})$ este liniară în raport cu $\chi^{(1)}$ iar membrul doi al ecuației (IV, 11—9) este liniar în raport cu $\frac{\partial \ln T}{\partial r}$ și derivatele spațiale ale componentelor vitezei medii de masă v_x^0, v_y^0 și v_z^0, urmează că forma generală a funcției $\chi^{(1)}$ este:

$$\chi^{(1)}=-\frac{1}{n}\left(\frac{2kT}{m}\right)^{1/2}A\cdot\frac{\partial \ln T}{\partial r}-\frac{1}{n}B:\frac{\partial v_0}{\partial r}+$$

$$+\alpha^{(1,1)}I+\alpha^{(2,1)}\cdot mV+\alpha^{(3,1)}\frac{1}{2}mV^2,\qquad\text{(IV, 11—10)}$$

în care vectorul A și tensorul B depind de viteza V iar vectorul $\alpha^{(2,1)}$, ca și scalarii $\alpha^{(1,1)}$ și $\alpha^{(3,1)}$, sînt constanți. În urma introducerii relației (IV, 11—10) în ecuația (IV, 11—9) și comparării coeficienților rapoartelor diferențiale $\frac{\partial \ln T}{\partial r}$ și $\frac{\partial v_0}{\partial r}$, se găsește:

$$nI(A)=f^{(0)}\left(\mathcal{V}^2-\frac{5}{2}\right)\mathcal{V}\qquad\text{(IV, 11—11)}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

și

$$nI(\mathsf{B}) = 2f^{(0)}\overset{0}{\mathcal{V}}\mathcal{V}. \qquad \text{(IV, 11—12)}$$

Mărimile A și B reprezintă deci soluții ale ecuațiilor (IV, 11—11) și (IV, 11—12). Întrucît variabilele care figurează în aceste ecuații sînt $n(\boldsymbol{r}, t)$, $T(\boldsymbol{r}, t)$ și $\mathcal{V}(\boldsymbol{r}, t)$, mărimile A și B depind de coordonate numai prin intermediul acestor funcții. Se poate arăta că singurul vector variabil $\mathbf{A}$ ce poate fi format cu ajutorul acestor funcții este vectorul $\mathcal{V}$, înmulțit cu o funcție scalară $A(\mathcal{V})$.

$$\mathbf{A} = A(\mathcal{V})\mathcal{V}. \qquad \text{(IV, 11—13)}$$

În ce privește ecuația (IV, 11—12), aceasta poate fi descompusă în alte nouă ecuații, după cum urmează:

$$\begin{aligned}
nI(B_{xx}) &= 2f^{(0)}\left(\overset{0}{\mathcal{V}_x^2} - \frac{1}{3}\mathcal{V}^2\right),\\
nI(B_{yy}) &= 2f^{(0)}\left(\overset{0}{\mathcal{V}_y^2} - \frac{1}{3}\mathcal{V}^2\right),\\
nI(B_{zz}) &= 2f^{(0)}\left(\overset{0}{\mathcal{V}_z^2} - \frac{1}{3}\mathcal{V}^2\right),\\
nI(B_{xy}) &= 2f^{(0)}\mathcal{V}_x\mathcal{V}_y,\\
nI(B_{yz}) &= 2f^{(0)}\mathcal{V}_y\mathcal{V}_z,\\
nI(B_{zx}) &= 2f^{(0)}\mathcal{V}_z\mathcal{V}_x,\\
nI(B_{yx}) &= 2f^{(0)}\mathcal{V}_y\mathcal{V}_x,\\
nI(B_{zy}) &= 2f^{(0)}\mathcal{V}_z\mathcal{V}_y,\\
nI(B_{xz}) &= 2f^{(0)}\mathcal{V}_x\mathcal{V}_z.
\end{aligned} \qquad \text{(IV, 11—14)}$$

Prin adunarea primelor trei ecuații din (IV, 11—14) se obține:

$$I(B_{xx} + B_{yy} + B_{zz}) = 0.$$

Din celelalte șase ecuații, prin scăderea perechilor $nI(B_{ij})$, $nI(B_{ji})$, rezultă:

$$\begin{aligned}
I(B_{xy} - B_{yx}) &= 0,\\
I(B_{yz} - B_{zy}) &= 0,\\
I(B_{zx} - B_{xz}) &= 0.
\end{aligned}$$

Ecuațiile (IV, 11—14) admit deci astfel de soluții, încît:

$$\begin{aligned}
B_{xx} + B_{yy} + B_{zz} &= 0,\\
B_{xy} - B_{yz} &= 0,\\
B_{yz} - B_{zy} &= 0,\\
B_{zx} - B_{xz} &= 0.
\end{aligned} \qquad \text{(IV, 11—15)}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Pe baza acestui ultim rezultat, conchidem că tensorul B este simetric și nedivergent. Cum tensorul B depinde de n, T și $\mathcal{V}$, singurii tensori simetrici ce se pot forma cu aceste funcții reprezintă produse dintre $\overset{0}{\mathcal{V}}\mathcal{V}$ și un factor $B(\mathcal{V})$, astfel încît

$$\mathrm{B} = \overset{0}{\mathcal{V}}\mathcal{V}\, B(\mathcal{V}). \qquad \text{(IV, 11—16)}$$

În ce privește constantele $\alpha^{(1,1)}$, $\alpha^{(2,1)}$ și $\alpha^{(3,1)}$ din relația (IV, 11—10), acestea se determină astfel încît funcția $f^{(1)}$ să satisfacă condiția (IV, 9—7) care, în cazul particular considerat, ia forma:

$$\int G^{(i)} f^{(1)}\, d\boldsymbol{v} = \int G^{(i)} f^{(0)} \chi^{(1)} d\boldsymbol{v} = 0. \qquad \text{(IV, 11—17)}$$

Ținînd seama de relațiile (IV, 11—10), (IV, 11—13) și (IV, 11—16), relația precedentă devine:

$$\int G^{(i)} f^{(0)} \left\{ -\frac{1}{n}\left(\frac{2kT}{m}\right)^{1/2} A(\mathcal{V})\mathcal{V} \cdot \frac{\partial \ln T}{\partial \boldsymbol{r}} - \frac{1}{n}\mathrm{B}(\mathcal{V})\overset{0}{\mathcal{V}}\mathcal{V} : \frac{\partial \boldsymbol{v}_0}{\partial \boldsymbol{r}} + \right. \qquad \text{(IV, 11—18)}$$

$$\left. + \alpha^{(1,1)} + \alpha^{(2,1)} \cdot m\boldsymbol{V} + \alpha^{(3,1)} \frac{1}{2} m V^2 \right\} d\boldsymbol{v} = 0.$$

Întrucît integralele funcțiilor impare de viteză se anulează, din relația (IV, 11—18), pentru $i = 1, 2, 3$, și relația (67) (Apendice VII) se obțin ecuațiile:

$$\int f^{(0)} (\alpha^{(1,1)} + \alpha^{(3,1)} \frac{1}{2} m V^2) d\boldsymbol{v} = 0, \qquad \text{(IV, 11—19)}$$

$$\int f^{(0)} \left(-\frac{1}{n} A(\mathcal{V}) \frac{\partial \ln T}{\partial \boldsymbol{r}} + m\alpha^{(2,1)} \right) m V^2 \; d\boldsymbol{v} = 0, \qquad \text{(IV, 11—20)}$$

$$\int f^{(0)} \left(\alpha^{(1,1)} + \alpha^{(3,1)} \frac{1}{2} m V^2 \right) \frac{1}{2} m V^2 d\boldsymbol{v} = 0. \qquad \text{(IV, 11—21)}$$

Din ecuațiile (IV, 11—19) și (IV, 11—21) se obține:

$$\alpha^{(1,1)} = \alpha^{(3,1)} = 0.$$

Pentru ca ecuația (IV, 11—20) să fie satisfăcută, este necesar să existe o relație de directă proporționalitate între $\alpha^{(2,1)}$ și raportul diferențial $\frac{\partial \ln T}{\partial \boldsymbol{r}}$. În asemenea condiții, termenul $\alpha^{(2,1)} m\boldsymbol{V}$ din ecuația (IV, 11—10) poate fi comasat cu primul termen, ceea ce este formal echivalent cu $\alpha^{(2,1)} = 0$. Avînd în vedere cele arătate, relațiile (IV, 11—10) și (IV, 11—20) se transcriu după cum urmează:

$$\chi^{(1)} = -\frac{1}{n}\left(\frac{2kT}{m}\right)^{1/2} \boldsymbol{A} \cdot \frac{\partial \ln T}{\partial r} - \frac{1}{n}\,\mathrm{B} : \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{r}}\, \boldsymbol{v}_0, \qquad \text{(IV, 11—22)}$$

$$\int f^{(0)} A\,(\mathcal{V})\mathcal{V}^2 d\boldsymbol{v} = 0. \qquad \text{(IV, 11—23)}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

12. RELAȚIA DINTRE COEFICIENTUL DE CONDUCTIBILITATE TERMICĂ AL UNUI GAZ UNITAR ȘI INTEGRALA $[A, A]$

Ne propunem acum să găsim termenul $q^{(1)}$ din suma (IV, 10—5). Termenul $q^{(0)}$, potrivit celor arătate în paragraful (IV, 10), este nul. În ce privește termenul $q^{(1)}$ din vectorul de flux termic, potrivit relației (IV, 10—7), acesta este dat de expresia:

$$q^{(1)} = \frac{1}{2} m \int f^{(1)} V^2 V \mathrm{d}v. \qquad \text{(IV, 12—1)}$$

Cum $f^1 = f^0 \chi^{(1)}$, relația (IV, 12—1) capătă forma:

$$q^{(1)} = \frac{1}{2} m \int f^{(0)} \chi^{(1)} V^2 V \mathrm{d}v. \qquad \text{(IV, 12—2)}$$

Ținînd seama de relația (IV, 11—22) și anulînd integralele funcțiilor impare de componentele vitezelor $\mathcal{V}$ sau V, relația (IV, 12—2) ia forma:

$$q^{(1)} = -\frac{m}{2n} \int f^{(0)} V V^2 \left(\frac{2kT}{m}\right)^{1/2} A(\mathcal{V})\, \mathcal{V} \cdot \frac{\partial \ln T}{\partial r} \mathrm{d}v = \qquad \text{(IV, 12—3)}$$

$$= -\frac{m}{2n} \left(\frac{2kT}{m}\right)^2 \int f^{(0)} \mathcal{V} \mathcal{V}^2 A(\mathcal{V})\, \mathcal{V} \cdot \frac{\partial \ln T}{\partial r} \mathrm{d}v$$

sau, ținînd seama de relația (67) din Apendice VII,

$$q^{(1)} = -\frac{1}{3} \frac{2k^2 T^2}{mn} \frac{\partial \ln T}{\partial r} \int f^{(0)} \mathcal{V}^4 A(\mathcal{V}) \mathrm{d}v. \qquad \text{(IV, 12—4)}$$

Pe baza relației (IV, 11—23), expresia (IV, 12—4) se poate transcrie în forma:

$$q^{(1)} = -\frac{2k^2 T}{3mn} \frac{\partial T}{\partial r} \int f^{(0)} \left(\mathcal{V}^4 - \frac{5}{2} \mathcal{V}^2\right) A(\mathcal{V}) \mathrm{d}v = \qquad \text{(IV, 12—5)}$$

$$= -\frac{2k^2 T}{3mn} \frac{\partial T}{\partial r} \int \mathcal{V} A(\mathcal{V}) f^{(0)} \left(\mathcal{V}^2 - \frac{5}{2}\right) \mathcal{V}\, \mathrm{d}v$$

sau, ținînd seama de relațiile (IV, 11—11) și (IV, 11—13),

$$q^{(1)} = -\frac{2k^2 T}{3m} \frac{\partial T}{\partial r} \int A \cdot I(A) \mathrm{d}v. \qquad \text{(IV, 12—6)}$$

Aplicînd relația (IV, 7—27), rezultă:

$$\int A \cdot I(A) \mathrm{d}v = [A, A],$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

aşa încît:

$$q^{(1)} = -\frac{2k^2T}{3m}[A, A]\frac{\partial T}{\partial r}. \qquad \text{(IV, 12—7)}$$

Prin comparaţie cu legea fenomenologică (III, 3—1) a conductibilităţii termice, obţinem:

$$\lambda = \frac{2k^2T}{3m}[A, A]. \qquad \text{(IV, 12—8)}$$

13. RELAŢIA DINTRE COEFICIENTUL DE VISCOZITATE AL UNUI GAZ UNITAR ŞI INTEGRALA [B, B]

Expresia care redă termenul $P^{(1)}$ din dezvoltarea (IV, 10—4) a tensorului de presiune se obţine prin particularizarea relaţiei (IV, 10—6):

$$P^{(1)} = m\int f^{(1)}\, \boldsymbol{V}\boldsymbol{V}\, d\boldsymbol{v}. \qquad \text{(IV, 13—1)}$$

Introducînd funcţia $\chi^{(1)}$, expresia precedentă devine:

$$P^{(1)} = m\int f^{(0)}\chi^{(1)}\, \boldsymbol{V}\boldsymbol{V}\, d\boldsymbol{v}. \qquad \text{(IV, 13—2)}$$

Avînd în vedere relaţia (IV, 11—22) şi ţinînd seama că integralele funcţiilor impare ale componentelor vitezei $\boldsymbol{V}$ se anulează, rezultă:

$$P^{(1)} = -\frac{m}{n}\int f^{(0)} B(\Psi)\left(\overset{0}{\Psi\Psi} : \frac{\partial}{\partial r} v_0\right) \boldsymbol{V}\boldsymbol{V}\, d\boldsymbol{v} \qquad \text{(IV, 13—3)}$$

sau, introducînd viteza redusă,

$$P^{(1)} = -\frac{2kT}{n}\int f^{(0)} B(\Psi)\left(\overset{0}{\Psi\Psi} : \frac{\partial}{\partial r} v_0\right) \Psi\Psi\, d\boldsymbol{v}. \qquad \text{(IV, 13—4)}$$

Ţinînd seama de ultima teoremă demonstrată în Apendice VII, expresia precedentă ia forma:

$$P^{(1)} = -\frac{2kT}{5n}\overline{\overline{\frac{\partial}{\partial r}}}^{0} v_0 \int f^{(0)} B(\Psi)(\overset{0}{\Psi\Psi}) : (\overset{0}{\Psi\Psi})\, d\boldsymbol{v} \qquad \text{(IV, 13—5)}$$

sau, introducînd tensorul B, potrivit relaţiei (IV, 11—16),

$$P^{(1)} = -\frac{2kT}{5n}\overline{\overline{\frac{\partial}{\partial r}}}^{0} v_0 \int f^{(0)} \overset{0}{\Psi\Psi} : B\, d\boldsymbol{v}. \qquad \text{(IV, 13—6)}$$

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Pe baza relației (IV, 11—12), relația (IV, 13—6) se poate transcrie în forma:

$$\mathsf{P}^{(1)} = -\frac{1}{5}kT\,\overline{\overline{\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}}\mathbf{v}_0}}^{0}\int \mathsf{B} : I\,(\mathsf{B})\,d\mathbf{v}. \qquad \text{(IV, 13—7)}$$

Prin aplicarea relației (IV, 7—27), obținem:

$$\mathsf{P}^{(1)} = -\frac{1}{5}\,kT\,[\mathsf{B}, \mathsf{B}]\,\overline{\overline{\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}}\mathbf{v}_0}}^{0}. \qquad \text{(IV, 13—8)}$$

Punînd

$$\eta = \frac{1}{10}kT[\mathsf{B}, \mathsf{B}], \qquad \text{(IV, 13—9)}$$

expresia (IV, 13—8) ia forma:

$$\mathsf{P}^{(1)} = -2\eta\,\overline{\overline{\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}}\mathbf{v}_0}}^{0}. \qquad \text{(IV, 13—10)}$$

Avînd în vedere relațiile (IV, 10—4), (IV, 10—8) și (IV, 13—10), urmează că a doua aproximație a tensorului de presiune are forma:

$$P\mathsf{U} + \mathsf{P}^{(1)} = P\mathsf{U} - 2\eta\,\overline{\overline{\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}}\mathbf{v}_0}}^{0}. \qquad \text{(IV, 13—11)}$$

Transcrierea expresiei (IV, 13—11) în componente conduce la:

$$\left.\begin{aligned}
P_{xx} &= P - \frac{2}{3}\eta\left(2\frac{\partial v_x^0}{\partial x} - \frac{\partial v_y^0}{\partial y} - \frac{\partial v_z^0}{\partial z}\right.\\
P_{yy} &= P - \frac{2}{3}\eta\left(2\frac{\partial v_y^0}{\partial y} - \frac{\partial v_z^0}{\partial z} - \frac{\partial v_x^0}{\partial x}\right.\\
P_{zz} &= P - \frac{2}{3}\eta\left(2\frac{\partial v_z^0}{\partial z} - \frac{\partial v_x^0}{\partial x} - \frac{\partial v_y^0}{\partial y}\right)\\
P_{xy} &= -\eta\left(\frac{\partial v_x^0}{\partial y} + \frac{\partial v_y^0}{\partial x}\right) = P_{yx}\\
P_{yz} &= -\eta\left(\frac{\partial v_y^0}{\partial z} + \frac{\partial v_z^0}{\partial y}\right) = P_{zy}\\
P_{zx} &= -\eta\left(\frac{\partial v_z^0}{\partial x} + \frac{\partial v_x^0}{\partial z}\right) = [P_{xz}
\end{aligned}\right\} \qquad \text{(IV, 13—11')}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Din relațiile (IV, 13—11'), pentru

$$v_y^0 = v_z^0 = 0$$

și

$$v_x^0 = v_x^0(z),$$

rezultă:

$$\left.\begin{aligned} P_{xx} &= P_{yy} = P_{zz} = P, \\ P_{yz} &= P_{zy} = 0, \\ P_{xy} &= P_{yx} = 0, \end{aligned}\right\} \qquad \text{(IV, 13—12)}$$

$$P_{zx} = P_{xz} = -\eta \frac{\partial v_x^0}{\partial z}. \qquad \text{(IV, 13—13)}$$

Pe baza relației (IV, 13—13), apare evidentă legătura dintre frecarea internă și tensiunea tangențială.

14. DEZVOLTAREA MĂRIMILOR A ȘI B ÎN POLINOAME SONINE. NOILE EXPRESII ALE COEFICIENȚILOR DE CONDUCTIBILITATE TERMICĂ ȘI VISCOZITATE

Să considerăm dezvoltarea

$$(1-s)^{m-1} e^{-\frac{xs}{1-s}}. \qquad \text{(IV, 14—1)}$$

Fie $S_m^{(n)}(x)$, polinomul ce reprezintă coeficientul lui s^n din expresia (IV, 14—1). Operînd dezvoltarea în serie a exponențialei și dezvoltarea binomială a expresiei $(1-s)^{m-1}$, se obțin respectiv relațiile:

$$(1-s)^{-(m-1)} e^{-\frac{xs}{1-s}} = \sum_p \frac{(-xs)^p (1-s)^{-p-m-1}}{p!} \qquad \text{(IV, 14—2)}$$

și

$$(1-s)^{-(m-1)} e^{-\frac{xs}{1-s}} = \sum_p \sum_q \frac{(-xs)^p s^q (m+p+q)_q}{p!\, q!}, \qquad \text{(IV, 14—3)}$$

în care l_q desemnează produsul de q factori $l,\ l-1,\ l-2,\ \cdots,\ l-q+1$. Punînd $(p+q)=n$ și ținînd seama de semnificația funcției $S_m^{(n)}(x)$, obținem:

$$S_m^{(n)}(x) = \sum_{p=0}^{n} \frac{(-x)^p (m+n)_{n-p}}{p!\,(n-p)!}. \qquad \text{(IV, 14—4)}$$

Potrivit relației (IV, 14—4), primele polinoame $S_m^{(n)}(x)$ sînt:

$$S_m^{(0)}(x) = 1, \qquad \text{(IV, 14—5)}$$

$$S_m^{(1)}(x) = m + 1 - x. \qquad \text{(IV, 14—6)}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Polinoamele $S_m^{(n)}(x)$, astfel introduse, sînt proporționale cu polinoamele Sonine propriu-zise, ce se definesc prin expresia:

$$(-1)^n \Gamma(m+n+1) S_m^{(n)}(x).$$

Să considerăm în continuare relația:

$$(1-s)^{-m-1}(1-t)^{-m-1}\int_0^\infty e^{-x\left(1+\frac{s}{1-s}+\frac{t}{1-t}\right)} x^m\,dx= \tag{IV, 14—7}$$

$$=(1-s)^{-m-1}(1-t)^{-m-1}\int_0^\infty e^{-\frac{x(1-st)}{(1-s)(1-t)}} x^m\,dx.$$

Operînd schimbarea de variabilă:

$$\frac{x(1-st)}{(1-s)(1-t)} = y,$$

rezultă:

$$\int_0^\infty e^{-\frac{x(1-st)}{(1-s)(1-t)}} x^m\,dx = \frac{(1-s)^{m+s}(1-t)^{m+1}}{(1-st)^{m+1}}\int_0^\infty y^m e^{-y}\,dy. \tag{IV, 14—8}$$

Introducînd acest rezultat în (IV, 14—7), se obține:

$$(1-s)^{-m-1}(1-t)^{-m-1}\int_0^\infty e^{-x\left(1+\frac{s}{1-s}+\frac{t}{1-t}\right)} x^m\,dx= \tag{IV, 14—9}$$

$$=\frac{\Gamma(m+1)}{(1-st)^{m+1}}.$$

Comparînd coeficienții produsului $s^p t^q$ din cei doi membri ai ecuației (IV, 14—9) și ținînd seama că membrul doi nu conține termeni cu $p \neq q$, rezultă:

$$\int e^{-x} S_m^{(p)}(x)\, S_m^{(q)}(x)\, x^m\,dx = \begin{cases} 0 \text{ pentru } p \neq q, \\ \dfrac{\Gamma(m+p+1)}{p!}, \text{ pentru } p = q. \end{cases} \tag{IV, 14—10}$$

În continuare, vom opera următoarea dezvoltare în serie convergentă a funcției vectoriale A[1]:

$$A = \sum_{l=0}^{\infty} a_l\, a^{(l)}, \tag{IV, 14—11}$$

în care

$$a^{(l)}{}_s = S_{3/2}^{(l)}(\mathcal{V}^2)\,\mathcal{V}_s, \tag{IV, 14—12}$$

coeficienții a_l, independenți de $\mathcal{V}$, urmînd a fi determinați. În acest scop, ținînd seama de relația (IV, 8—20), să transcriem condiția (IV, 11—23) după cum urmează:

$$\int e^{-\mathcal{V}^2}(\mathcal{V}\cdot A)\,d\mathcal{V} = 0. \tag{IV, 14—13}$$

---

[1] În afară de metodele pentru soluționarea ecuațiilor integrale (IV, 11—11) și (IV, 11—12), ce urmează a fi prezentate în continuare, bazate pe dezvoltarea funcției vectoriale A și a celei tensoriale B în serii infinite de polinoame Sonine (S. CHAPMAN, T. G. COWLING, op. cit., p. 124), menționăm un procedeu variațional, aplicat de către Curtiss și Hirschfelder, care conduce la rezultate similare (J. D. HIRSCHFELDER, CH. F. CURTISS, R. B. BIRD, op. cit., p. 471).

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Introducînd în relaţia (IV, 14—13), dezvoltarea (IV, 14—11) a vectorului $\boldsymbol{A}$, se obţine:

$$\int e^{-\mathcal{V}^2} \mathcal{V} \sum_{l=0}^{\infty} a_l S_{3/2}^{(l)}(\mathcal{V}^2) \mathcal{V} d\mathcal{V} = 0. \qquad \text{(IV, 14—14)}$$

Ţinînd seama că $S_{3/2}^{(0)}(\mathcal{V}^2) = 1$, trecînd la coordonate sferice şi integrînd în raport cu variabilele unghiulare, expresia precedentă ia forma:

$$2\pi \sum_{l=0}^{\infty} a_l \int_0^{\infty} e^{-\mathcal{V}^2} S_{3/2}^{(0)}(\mathcal{V}^2) S_{3/2}^{(l)}(\mathcal{V}^2) \mathcal{V}^3 d(\mathcal{V}^2) = 0 \qquad \text{(IV, 14—15)}$$

sau, avînd în vedere relaţia (IV, 14—10),

$$2\pi a_0 \Gamma\left(\frac{5}{2}\right) = 0, \qquad \text{(IV, 14—16)}$$

de unde:

$$a_0 = 0. \qquad \text{(IV, 14—17)}$$

Pentru determinarea valorilor celorlalţi coeficienţi din dezvoltarea (IV, 14—11), să punem:

$$a_{lm} = [\boldsymbol{a}^{(l)}, \boldsymbol{a}^{(m)}] \qquad \text{(IV, 14—18)}$$

şi

$$\alpha_l = \frac{1}{n} \int f^{(0)} \left(\mathcal{V}^2 - \frac{5}{2}\right) \mathcal{V} \cdot \boldsymbol{a}^{(l)} \, dv, \qquad \text{(IV, 14—19)}$$

cantităţile α_l şi a_{lm}, potrivit celor arătate în paragraful IV, 7, fiind independente de numărul de molecule pe unitatea de volum n. Semnificaţia parantezei drepte rezultă din acelaşi paragraf. Prin înmulţirea relaţiei (IV, 11—11) cu $\boldsymbol{a}^{(l)}\, dv$ şi integrare, se obţine:

$$n \int \boldsymbol{a}^{(l)} \cdot I(\boldsymbol{A}) dv = \int f^{(0)} \left(\mathcal{V}^2 - \frac{5}{2}\right) \mathcal{V} \cdot \boldsymbol{a}^{(l)} \, dv. \qquad \text{(IV, 14—20)}$$

Ţinînd seama de relaţia (IV, 14—18), expresia precedentă ia forma:

$$[\boldsymbol{a}^{(l)}, \boldsymbol{A}] = \alpha_l. \qquad \text{(IV, 14—21)}$$

Introducînd dezvoltarea (IV, 14—11) în relaţia (IV, 14—21), rezultă:

$$\alpha_l = \sum_{m=1}^{\infty} a_m [\boldsymbol{a}^{(l)}, \boldsymbol{a}^{(m)}] \qquad \text{(IV, 14—22)}$$

sau, avînd în vedere relaţia (IV, 14—18),

$$\alpha_l = \sum_{m=1}^{\infty} a_m a_{lm}. \qquad \text{(IV, 14—23)}$$

Funcţiile $\boldsymbol{a}^{(l)}$ pot fi evaluate pe baza relaţiei (IV, 14—12). Introducînd aceste funcţii în relaţiile (IV, 14—18) şi (IV, 14—19), se pot evalua mărimile a_{lm} şi α_l. Cunoscînd valorile a_{lm} şi α_l, cu ajutorul relaţiei (IV, 14—23), pentru diferite valori ale lui l, se obţine un sistem de ecuaţii ce permit în principiu determinarea coeficienţilor a_m. Soluţia generală a acestui sistem are forma:

$$a_l = \frac{\mathcal{A}_l}{\mathcal{A}}. \qquad \text{(IV, 14—24)}$$

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

unde $\mathscr{A}$ reprezintă un determinant simetric în care elementul l, m este a_{lm}, iar $\mathscr{A}_l$ este un alt determinant ce se obține din $\mathscr{A}$ prin înlocuirea elementelor coloanei l cu $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \ldots$. Întrucît determinanții $\mathscr{A}$ și $\mathscr{A}_l$ sînt infiniți și în general neconvergenți, soluția (IV, 14—24) nu poate fi valorificată. De aceea, vom considera pentru început soluția $a_l^{(p)}$ ce se obține prin considerarea primelor p ecuații din (IV, 14—23), reținînd din membrul doi primii p termeni. Dacă $\mathscr{A}_l^{(p)}$ și $\mathscr{A}^{(p)}$ reprezintă determinanții obținuți din primele p linii și coloane ale determinanților $\mathscr{A}_l$ și, respectiv, $\mathscr{A}$, atunci

$$a_l^{(p)} = \frac{\mathscr{A}_l^{(p)}}{\mathscr{A}^{(p)}}. \qquad \text{(IV, 14—25)}$$

Corespunzător, se poate introduce un vector $A^{(p)}$ dat de dezvoltarea cu un număr finit de termeni, analoagă cu (IV, 14—11):

$$A^{(p)} = \sum_1^p a_l^{(p)} a^{(l)}. \qquad \text{(IV, 14—26)}$$

Vom presupune în continuare că dacă numărul p tinde la infinit, coeficientul $a_l^{(p)}$ tinde către a_l și vectorul $A^{(p)}$ tinde către vectorul A.

Fie $\mathscr{A}_\alpha^{(p)}$, determinantul ce se definește prin relația:

$$\mathscr{A}_\alpha^{(p)} = \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & \cdots & a_{1p} & a^{(1)} \\ a_{21} & a_{22} & \cdots & a_{2p} & a^{(2)} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ a_{l1} & a_{l2} & \cdots & a_{lp} & a^{(l)} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ a_{p1} & a_{p2} & \cdots & a_{pp} & a^{(p)} \\ \alpha_1 & \alpha_2 & \cdots & \alpha_p & 0 \end{vmatrix}. \qquad \text{(IV, 14—27)}$$

Acesta se obține din determinantul $\mathscr{A}^{(p)}$, prin bordare cu coloana $a^{(1)}, a^{(2)} \cdots a^{(l)} \cdots a^{(p)}$, și linia $\alpha_1, \alpha_2 \cdots \alpha_p$, ultimul element diagonal fiind nul. Semnificațiile mărimilor vectoriale $a^{(l)}$ rezultă din relația (IV, 14—12). Determinantul $\mathscr{A}_\alpha^{(p)}$ poate fi transformat după cum urmează:

$$\mathscr{A}_\alpha^{(p)} = \sum_1^p {}_l(-1)^{l+p+1} \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & \cdots & a_{1p} \\ a_{21} & a_{22} & \cdots & a_{2p} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ a_{l-1,1} & a_{l-1,2} & \cdots & a_{l-1,p} \\ a_{l+1,1} & a_{l+1,2} & \cdots & a_{l+1,p} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ a_{p1} & a_{p2} & \cdots & a_{pp} \\ \alpha_1 & \alpha_2 & \cdots & \alpha_p \end{vmatrix} a^{(l)} =$$

$$= \sum_1^p {}_l(-1)^{l+p+1}(-1)^{p-l} \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & \cdots & a_{1p} \\ a_{21} & a_{22} & \cdots & a_{2p} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ a_{l-1,1} & a_{l-1,2} & \cdots & a_{l-1,p} \\ \alpha_1 & \alpha_2 & \cdots & \alpha_p \\ a_{l+1,1} & a_{l+1,2} & \cdots & a_{l+1,p} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ a_{p1} & a_{p2} & \cdots & a_{pp} \end{vmatrix} a^{(l)}. \quad \text{(IV, 14—27')}$$

Cum, prin definiție:

$$\mathscr{A}_l^{(p)} = \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & \cdots & a_{1p} \\ a_{21} & a_{22} & \cdots & a_{2p} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ a_{l-1,1} & a_{l-1,2} & \cdots & a_{l-1,p} \\ \alpha_1 & \alpha_2 & \cdots & \alpha_p \\ a_{l+1,1} & a_{l+1,2} & \cdots & a_{l+1,p} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ a_{p1} & a_{p2} & \cdots & a_{pp} \end{vmatrix},$$

relația (IV, 14—27') devine:

$$\mathscr{A}_\alpha^{(p)} = -\sum \mathscr{A}_l^{(p)} a^{(l)} \quad \text{(IV, 14—28)}$$

Expresia (IV, 14—26) poate fi transformată cu ajutorul relației (IV, 14—25) după cum urmează:

$$A^{(p)} = \frac{1}{\mathscr{A}^{(p)}} \sum_1^p {}_l \mathscr{A}_l^{(p)} a^{(l)}. \quad \text{(IV, 14—29)}$$

sau, ținînd seama de relația (IV, 14—28),

$$A^{(p)} = -\frac{\mathscr{A}_\alpha^{(p)}}{\mathscr{A}^{(p)}}. \quad \text{(IV, 14—30)}$$

Potrivit celor arătate înainte,

$$[A, A] = \lim_{p\to\infty} [A, A^{(p)}]. \quad \text{(IV, 14—31)}$$

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Avînd în vedere relaţia (IV, 14—30), rezultă :

$$[A, A] = - \lim_{p \to \infty} \frac{[A, \mathscr{A}_\alpha^{(p)}]}{\mathscr{A}^{(p)}}. \qquad \text{(IV, 14—32)}$$

Paranteza $[A, \mathscr{A}_\alpha^{(p)}]$ poate fi transformată cu ajutorul relaţiei (IV, 14—28), în modul următor :

$$[A, \mathscr{A}_\alpha^{(p)}] = [A, - \sum a^{(l)} \mathscr{A}_l^{(p)}] = - \sum \mathscr{A}_l^{(p)} [A, a^{(l)}] \qquad \text{(IV, 14—33)}$$

sau, ţinînd seama de relaţia (IV, 14—21),

$$[A, \mathscr{A}_\alpha^{(p)}] = - \sum_1^p {}_l \alpha_l \mathscr{A}_l^{(p)} =$$

$$= \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} \cdots \cdots a_{1p} & \alpha_1 \\ a_{21} & a_{22} \cdots \cdots a_{2p} & \alpha_2 \\ \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots & \cdots \\ a_{l-1,1} & a_{l-1,2} \cdots \cdots a_{l-1,p} & \alpha_{l-1} \\ a_{l1} & a_{l2} \cdots \cdots a_{lp} & \alpha_l \\ a_{l+1,1} & a_{l+1,2} \cdots \cdots a_{l+1,p} & \alpha_{l+1} \\ \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots & \cdots \\ a_{p1} & a_{p2} \cdots \cdots a_{pp} & \alpha_p \\ \alpha_1 & \alpha_2 \cdots \cdots \alpha_p & 0 \end{vmatrix} \qquad \text{(IV, 14—34)}$$

Într-adevăr,

$$\begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} \cdots \cdots a_{1p} & \alpha_1 \\ a_{21} & a_{22} \cdots \cdots a_{2p} & \alpha_2 \\ \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots & \cdots \\ a_{l-1,1} & a_{l-1,2} \cdots \cdots a_{l-1,p} & \alpha_{l-1} \\ a_{l1} & a_{l2} \cdots \cdots a_{lp} & \alpha_l \\ a_{l+1,1} & a_{l+1,2} \cdots \cdots a_{l+1,p} & \alpha_{l+1} \\ \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots & \cdots \\ a_{p1} & a_{p2} \cdots \cdots a_{pp} & \alpha_p \\ \alpha_1 & \alpha_2 \cdots \cdots \alpha_p & 0 \end{vmatrix} =$$

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$= \sum_{l}^{p} \alpha_l (-1)^{l+p+1} \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} \cdots a_{1p} \\ a_{21} & a_{22} \cdots a_{2p} \\ \cdots\cdots\cdots\cdots \\ a_{l-1,1} & a_{l-1,2} \cdots a_{l-1,p} \\ a_{l+1,1} & a_{l+1,2} \cdots a_{l+1,p} \\ \cdots\cdots\cdots\cdots \\ a_{p1} & a_{p2} \cdots a_{pp} \\ \alpha_1 & \alpha_2 \cdots \alpha_p \end{vmatrix} =$$

$$= \sum_{l}^{p} \alpha_l (-1)^{l+p+1} (-1)^{p-l} \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} \cdots a_{1p} \\ a_{21} & a_{22} \cdots a_{2p} \\ \cdots\cdots\cdots\cdots \\ a_{l-1,1} & a_{l-1,2} \cdots a_{l-1,p} \\ \alpha_1 & \alpha_2 \cdots \alpha_p \\ a_{l+1,1} & a_{l+1,2} \cdots a_{l+1,p} \\ \cdots\cdots\cdots\cdots \\ a_{p1} & a_{p2} \cdots a_{pp} \end{vmatrix} = - \sum_{1}^{p} \alpha_l \mathscr{A}_l^{(p)}. \qquad \text{(IV, 14—35)}$$

Să notăm cu $\mathscr{A}_{\alpha\alpha}^{(p)}$ determinantul din relația (IV, 14—34) ce rezultă din determinantul $\mathscr{A}^{(p)}$ bordat cu o linie și o coloană constituite din aceleași elemente $(\alpha_1, \alpha_2 \cdots \alpha_p, 0)$. Pe baza celor arătate, relația (IV, 14—32) devine:

$$[A, A] = - \lim_{p \to \infty} \frac{\mathscr{A}_{\alpha\alpha}^{(p)}}{\mathscr{A}^{(p)}}. \qquad \text{(IV, 14—36)}$$

Utilizînd o cunoscută teoremă referitoare la determinanți, se poate scrie:

$$\begin{vmatrix} \mathscr{A}_{\alpha\alpha}^{(p-1)} & \mathscr{A}_{p}^{(p)} \\ \mathscr{A}_{p}^{(p)} & \mathscr{A}^{(p)} \end{vmatrix} = \mathscr{A}_{\alpha\alpha}^{(p)} \mathscr{A}^{(p-1)}. \qquad \text{(IV, 14—37)}$$

$\mathscr{A}^{(p)}$, $\mathscr{A}_{p}^{(p)}$, $\mathscr{A}_{p}^{(p)}$ și $\mathscr{A}_{\alpha\alpha}^{(p-1)}$ fiind minorii celor patru elemente din colțul din dreapta jos al determinantului $\mathscr{A}_{\alpha\alpha}^{(p)}$. În urma dezvoltării determinantului din (IV, 14—37), obținem:

$$\mathscr{A}_{\alpha\alpha}^{(p-1)} \mathscr{A}^{(p)} - \mathscr{A}_{\alpha\alpha}^{(p)} \mathscr{A}^{(p-1)} = (\mathscr{A}_{p}^{(p)})^2. \qquad \text{(IV, 14—38)}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Prin împărțire cu $\mathscr{A}^{(p)}\mathscr{A}^{(p-1)}$ relația (IV, 14—38) conduce la:

$$-\frac{\mathscr{A}^{(p)}_{\alpha\alpha}}{\mathscr{A}^{(p)}}+\frac{\mathscr{A}^{(p-1)}_{\alpha\alpha}}{\mathscr{A}^{(p-1)}}=\frac{(\mathscr{A}^{(p)}_{p})^2}{\mathscr{A}^{(p)}\mathscr{A}^{(p-1)}}. \qquad \text{(IV, 14—39)}$$

Ținînd seama de semnificațiile determinanților $\mathscr{A}^{(p)}_{\alpha\alpha}$ și $\mathscr{A}^{(p)}$, se găsește:

$$-\frac{\mathscr{A}^{(1)}_{\alpha\alpha}}{\mathscr{A}^{(1)}}=\frac{\alpha_1^2}{a_{11}}. \qquad \text{(IV, 14—40)}$$

Avînd în vedere acest ultim rezultat, relația (IV, 14—39), pentru $p=2$, devine:

$$-\frac{\mathscr{A}^{(2)}_{\alpha\alpha}}{\mathscr{A}^{(2)}}=\frac{\alpha_1^2}{a_{11}}+\frac{(\mathscr{A}^{(2)}_{2})^2}{\mathscr{A}^{(1)}\mathscr{A}^{(2)}}. \qquad \text{(IV, 14—41)}$$

Corespunzător, pentru $p=3$, din relația (IV, 14—39) se obține:

$$-\frac{\mathscr{A}^{(3)}_{\alpha\alpha}}{\mathscr{A}^{(3)}}=-\frac{\mathscr{A}^{(2)}_{\alpha\alpha}}{\mathscr{A}^{(2)}}+\frac{(\mathscr{A}^{(3)}_{3})^2}{\mathscr{A}^{(2)}\mathscr{A}^{(3)}}. \qquad \text{(IV, 14—42)}$$

sau, ținînd seama de relația (IV, 14—41),

$$-\frac{\mathscr{A}^{(3)}_{\alpha\alpha}}{\mathscr{A}^{(3)}}=\frac{\alpha_1^2}{a_{11}}+\frac{(\mathscr{A}^{(2)}_{2})^2}{\mathscr{A}^{(1)}\mathscr{A}^{(2)}}+\frac{(\mathscr{A}^{(3)}_{3})^2}{\mathscr{A}^{(2)}\mathscr{A}^{(3)}}. \qquad \text{(IV, 14—43)}$$

Prin generalizarea acestor rezultate pentru $p=q$, obținem:

$$-\frac{\mathscr{A}^{(q)}_{\alpha\alpha}}{\mathscr{A}^{(q)}}=\frac{\alpha_1^2}{a_{11}}+\frac{(\mathscr{A}^{(2)}_{2})^2}{\mathscr{A}^{(1)}\mathscr{A}^{(2)}}+\frac{(\mathscr{A}^{(3)}_{3})^2}{\mathscr{A}^{(2)}\mathscr{A}^{(3)}}+\cdots+\frac{(\mathscr{A}^{(q)}_{q})^2}{\mathscr{A}^{(q-1)}\mathscr{A}^{(q)}} \qquad \text{(IV, 14—44)}$$

Pe baza acestui rezultat, relația (IV, 14—36) se poate transcrie în forma:

$$[A,A]=\frac{\alpha_1^2}{a_{11}}+\frac{(\mathscr{A}^{(2)}_{2})^2}{\mathscr{A}^{(1)}\mathscr{A}^{(2)}}+\frac{(\mathscr{A}^{(3)}_{3})^2}{\mathscr{A}^{(2)}\mathscr{A}^{(3)}}+\frac{(\mathscr{A}^{(4)}_{4})^2}{\mathscr{A}^{(3)}\mathscr{A}^{(4)}}+\cdots \qquad \text{(IV, 14—45)}$$

Paranteza $[A, A]$ a putut fi așadar pusă sub forma unei serii infinite al cărei termeni sînt toți pozitivi [1].

Să observăm în continuare că, ținînd seama de (IV, 14—12), relația (IV, 14—19) devine:

$$\alpha_l=\frac{1}{n}\int f^{(0)}\left(\gamma^2-\frac{5}{2}\right)S^{(l)}_{3/2}(\gamma^2)\gamma^2 d\upsilon. \qquad \text{(IV, 14—46}$$

Cum, potrivit relațiilor (IV, 8—20) și (IV, 3—12), funcția $f^{(0)}$ poate fi pusă sub forma:

$$f^{(0)}=n\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}e^{-\gamma^2}, \qquad \text{(IV, 14—47)}$$

[1] S. CHAPMAN, T. G. COWLING, op. cit., p. 127.

și avînd în vedere că relația (IV, 14—6), pentru $m=\frac{3}{2}$, ia forma particulară $S^1_{3/2}(\mathcal{V}^2)=\frac{5}{2}-\mathcal{V}^2$, relația (IV, 14—46) se transcrie după cum urmează:

$$\alpha_l = -\frac{1}{\pi^{3/2}}\int e^{-\mathcal{V}^2} S^1_{3/2}(\mathcal{V}^2) S^l_{3/2}(\mathcal{V}^2)\,d\mathcal{V}. \qquad \text{(IV, 14—48)}$$

Trecînd la coordonate sferice și integrînd în raport cu variabilele unghiulare, se obține:

$$\alpha_l = -\frac{2}{\pi^{1/2}}\int_0^\infty e^{-\mathcal{V}^2} S^1_{3/2}(\mathcal{V}^2) S^l_{3/2}(\mathcal{V}^2)\,\mathcal{V}^3\,d(\mathcal{V}^2). \qquad \text{(IV, 14—49)}$$

Avînd în vedere relațiile (IV, 14—10), se găsește:

$$\alpha_l = \begin{cases} -\frac{15}{4} & \text{pentru } l=1, \\ 0 & \text{pentru } l>1. \end{cases} \qquad \text{(IV, 14—50)}$$

Introducînd acest rezultat în relația (IV, 14—45), paranteza $[A, A]$ ia forma:

$$[A, A] = \frac{225}{16}\left(\frac{1}{a_{11}} + \frac{(\mathcal{A}^{(2)}_{12})^2}{\mathcal{A}^{(1)}\mathcal{A}^{(2)}} + \frac{(\mathcal{A}^{(3)}_{13})^2}{\mathcal{A}^{(2)}\mathcal{A}^{(3)}} + \frac{(\mathcal{A}^{(4)}_{14})^2}{\mathcal{A}^{(3)}\mathcal{A}^{(4)}} + \cdots\right), \qquad \text{(IV, 14—51)}$$

în care $\mathcal{A}^{(p)}_{lm}$ reprezintă minorul lm al determinantului $\mathcal{A}^{(p)}$ (determinantul ce rezultă din $\mathcal{A}^{(p)}$ prin eliminarea liniei și coloanei ce conține elementul a_{lm}). Într-adevăr,

$$(\mathcal{A}^{(2)}_{12})^2 = \frac{(\mathcal{A}^{(2)}_2)^2}{\alpha_1^2} = \frac{\left(\begin{vmatrix} a_{11} & \alpha_1 \\ a_{21} & \alpha_2 \end{vmatrix}\right)^2}{\alpha_1^2}$$

Ținînd seama de relațiile (IV, 14—50), rezultă:

$$(\mathcal{A}^{(2)}_{12})^2 = \frac{\left(\begin{vmatrix} a_{11} & 1 \\ a_{21} & 0 \end{vmatrix}\right)^2}{\alpha_1^2} = a_{21}^2.$$

Dar pătratul coeficientului a_{21} reprezintă în același timp pătratul minorului 1, 2 al determinantului:

$$\mathcal{A}^{(2)} = \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{vmatrix}.$$

Prin raționamente analoage se pot stabili și semnificațiile celorlalți termeni ai seriei din relația (IV, 14—51).

Relația (IV, 14—51) permite transcrierea relației (IV, 12—8) în forma:

$$\lambda = \frac{25}{4} c_v k T\left(\frac{1}{a_{11}} + \frac{(\mathcal{A}^{(2)}_{12})^2}{\mathcal{A}^{(1)}\mathcal{A}^{(2)}} + \frac{(\mathcal{A}^{(3)}_{13})^2}{\mathcal{A}^{(2)}\mathcal{A}^{(3)}} + \cdots\right), \qquad \text{(IV, 14—52)}$$

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

în care $c_v = \dfrac{3k}{2m}$ reprezintă căldura specifică la volum constant a gazului. Formula (IV, 14—52) permite deci calculul coeficientului de conductibilitate termică dacă se cunosc coeficienții a_{lm}.

Cît privește mărimea tensorială B, aceasta va fi dezvoltată în seria:

$$B = \sum_1^\infty {}_l b_l(b^{(l)}), \qquad \text{(IV, 14—53)}$$

în care

$$b^{(l)} = \overset{0}{\mathcal{V}}\mathcal{V} S_{5/2}^{(l-1)}(\mathcal{V}^2). \qquad \text{(IV, 14—54)}$$

Introducînd mărimile b_{lm} și β_l, potrivit relațiilor

$$b_{lm} = [b^{(l)}, b^{(m)}], \qquad \text{(IV, 14—55)}$$

$$\beta_l = \frac{2}{n}\int f^{(0)}\overset{0}{\mathcal{V}}\mathcal{V} : b^{(l)} dv, \qquad \text{(IV, 14—56)}$$

se obțin rezultate analoage cu cele referitoare la calculul mărimii vectoriale A.

$$\beta_l = \sum_m b_m b_{lm}, \qquad \text{(IV, 14—57)}$$

$$[B, B] = -\lim_{p\to\infty} \frac{\mathscr{B}_{\beta\beta}^{(p)}}{\mathscr{B}^{(p)}}$$

sau

$$[B, B] = \frac{\beta_1^2}{b_{11}} + \frac{(\mathscr{B}_2^{(2)})^2}{\mathscr{B}^{(1)}\mathscr{B}^{(2)}} + \frac{(\mathscr{B}_3^{(3)})^2}{\mathscr{B}^{(2)}\mathscr{B}^{(3)}} + \cdots \qquad \text{(IV, 14—58)}$$

Ținînd seama de relațiile (53) din Apendice VII și (IV, 14—54), mărimea β_l din (IV, 14—56) se transcrie în forma:

$$\beta_l = \frac{4}{3n}\int f^{(0)} S_{5/2}^{(l-1)}(\mathcal{V}^2)\mathcal{V}^4 dv. \qquad \text{(IV, 14—59)}$$

Avînd în vedere relațiile (IV, 3—12), (IV, 14—5) și (IV, 14—47), expresia precedentă devine:

$$\beta = \frac{4}{3\pi^{3/2}}\int e^{-\mathcal{V}^2} S_{5/2}^{(0)}(\mathcal{V}^2) S_{5/2}^{(l-1)}(\mathcal{V}^2)\mathcal{V}^4 d\mathcal{V}. \qquad \text{(IV, 14—60)}$$

Trecînd la coordonate sferice și integrînd în raport cu variabilele unghiulare, obținem:

$$\beta_l = \frac{8}{3\pi^{1/2}}\int_0^\infty e^{-\mathcal{V}^2} S_{5/2}^{(0)}(\mathcal{V}^2) S_{5/2}^{(l-1)}(\mathcal{V}^2)\mathcal{V}^5 d(\mathcal{V}^2) \qquad \text{(IV, 14—61)}$$

sau, ținînd seama de condiția de normare (IV, 14—10),

$$\beta_l = \begin{cases} 5 \text{ pentru } l = 1, \\ 0 \text{ pentru } l > 1. \end{cases} \qquad \text{(IV, 14—62)}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Avînd în vedere acest ultim rezultat, relația (IV, 14—58) ia forma:

$$[B;\ B] = 25\left(\frac{1}{b_{11}} + \frac{(\mathscr{B}_{12}^{(2)})^2}{\mathscr{B}^{(1)}\mathscr{B}^{(2)}} + \frac{(\mathscr{B}_{13}^{(3)})^2}{\mathscr{B}^{(2)}\mathscr{B}^{(3)}} + \cdots\right). \qquad \text{(IV, 14—63)}$$

Introducînd relația (IV, 14—63) în expresia (IV, 13—9), coeficientul de viscozitate devine:

$$\eta = \frac{5}{2}kT\left(\frac{1}{b_{11}} + \frac{(\mathscr{B}_{12}^{(2)})^2}{\mathscr{B}^{(1)}\mathscr{B}^{(2)}} + \frac{(\mathscr{B}_{13}^{(3)})^2}{\mathscr{B}^{(1)}\mathscr{B}^{(3)}} + \cdots\right). \qquad \text{(IV, 14—64)}$$

Relația (IV, 14—64) poate fi valorificată dacă se cunosc mărimile b_{lm}.

Întrucît mărimile a_{lm} și b_{lm} sînt independente de numărul moleculelor pe unitatea de volum, n, urmează că atît coeficientul de conductibilitate termică (IV, 14—52), cît și coeficientul de viscozitate, η, calculat potrivit relației (IV, 14—64), nu trebuie să depindă de densitatea gazului.

15. REZOLVAREA ECUAȚIEI LUI BOLTZMANN PENTRU GAZE ÎN AMESTECURI BINARE

Pentru a putea găsi semnificația cinetico-moleculară a coeficienților de difuzie și termodifuzie, este necesar ca metoda lui Enskog de rezolvare a ecuației lui Boltzmann să fie extinsă în cazul amestecurilor gazoase. Pentru concretizare, să considerăm un amestec binar de gaze, 1 și 2, caracterizate prin funcțiile de distribuție f_1 și f_2, respectiv. Etapele de rezolvare a ecuației lui Boltzmann pentru un gaz unitar, prezentate în paragrafele anterioare, pot fi cu ușurință transpuse în cazul amestecurilor. De aceea, în continuare nu vom relua toate calculele, ci ne vom mulțumi să consemnăm unele rezultate caracteristice amestecurilor binare care să permită, în ultimă instanță, rezolvarea problemei propuse ce constă în stabilirea semnificației cinetico-moleculare a coeficienților de difuzie și termodifuzie.

Dacă pentru găsirea celei de-a doua aproximații a funcțiilor f_1 și f_2 se pune:

$$f_1^{(1)} = f_1^{(0)}\chi_1^{(1)}$$

și

$$f_1^{(2)} = f_2^{(0)}\chi_2^{(1)},$$

rezultă următoarele două ecuații satisfăcute de funcțiile $\chi_1^{(1)}$ și $\chi_2^{(2)}$, analoage cu ecuația (IV, 11—9):

$$f_1^{(0)}\left\{\frac{D_0 \ln f_1^{(0)}}{Dt} + V_1 \cdot \frac{\partial \ln f_1^{(0)}}{\partial r} + \left(F_1 - \frac{D_0 v_0}{Dt}\right)\cdot\frac{\partial \ln f_1^{(0)}}{\partial v_1} - \right.$$

$$\left. - \frac{\partial \ln f_1^{(0)}}{\partial V_1} V_1 : \frac{\partial}{\partial r} v_0\right\} = -n_1^2 I_1(\chi_1^{(1)}) - n_1 n_2 I_{12}(\chi_1^{(1)} + \chi_2^{(1)}), \qquad \text{(IV, 15—1)}$$

$$f_2^{(0)}\left\{\frac{D_0 \ln f_2^{(0)}}{Dt} + V_2 \cdot \frac{\partial \ln f_2^{(0)}}{\partial r} + \left(F_2 - \frac{D_0 v_0}{Dt}\right)\cdot\frac{\partial \ln f_2^{(0)}}{\partial V_2} - \right.$$

$$\left. - \frac{\partial \ln f_2^{(0)}}{\partial V_2} V_2 : \frac{\partial}{\partial r} v_0\right\} = -n_2^2 I_2(\chi_2^{(1)}) - n_1 n_2 I_{21}(\chi_1^{(1)} + \chi_2^{(1)}), \qquad \text{(IV, 15—2)}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

în care I_1, I_2, I_{12} și I_{21}, au semnificațiile arătate în paragraful IV,7.

Să ne fixăm deocamdată atenția asupra ecuației (IV, 15—1). Pentru transcrierea într-o formă mai simplă a parantezei din membrul stîng, să observăm că, potrivit celor arătate în paragraful IV, 11,

$$\frac{D_0 \ln f_1^{(0)}}{Dt} = -\frac{m_1 V_1^2}{3kT} \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{r}} \cdot \boldsymbol{v}_0 \qquad \text{(IV, 15—3)}$$

și

$$\frac{\partial \ln f_1^{(0)}}{\partial \boldsymbol{V}_1} = -\frac{m_1 \boldsymbol{V}_1}{kT}. \qquad \text{(IV, 15—4)}$$

Cum expresia (IV, 10—23), stabilită pentru gazele unitare, în cazul amestecurilor binare ia forma [1]:

$$\rho \frac{D_0 \boldsymbol{v}_0}{Dt} = \rho_1 \boldsymbol{F}_1 + \rho_2 \boldsymbol{F}_2 - \frac{\partial P}{\partial \boldsymbol{r}}, \qquad \text{(IV, 15—5)}$$

în care ρ_1, ρ_2 și ρ reprezintă densitățile primului gaz din amestec, a celui de-al doilea gaz și a amestecului, respectiv. Evident,

$$\rho_1 = m_1 n_1, \qquad \text{(IV, 15—6)}$$

și

$$\rho_2 = m_2 n_2 \qquad \text{(IV, 15—7)}$$

$$\rho = \rho_1 + \rho_2. \qquad \text{(IV, 15—8)}$$

Cu ajutorul relației (IV, 15—5), se obține cu ușurință:

$$\boldsymbol{F}_1 - \frac{D_0 \boldsymbol{v}_0}{Dt} = \frac{1}{\rho}\left[\frac{\partial P}{\partial \boldsymbol{r}} + \rho_2 (\boldsymbol{F}_1 - \boldsymbol{F}_2)\right]. \qquad \text{(IV, 15—9)}$$

Funcțiile $f_1^{(0)}$ și $f_2^{(0)}$ din ecuațiile (IV, 15—1) și (IV, 15—2) sînt date de relațiile:

$$f_1^{(0)} = n_1 \left(\frac{m_1}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{m_1 V_1^2}{2kT}}, \qquad \text{(IV, 15—10)}$$

$$f_2^{(0)} = n_2 \left(\frac{m_2}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{m_2 V_2^2}{2kT}}. \qquad \text{(IV, 15—11)}$$

Pe baza relațiilor (IV, 15—5) și (IV, 15—10), suma celor doi termeni din mijlocul parantezei în relația (IV, 15—1), poate fi transcrisă după cum urmează:

$$\boldsymbol{V}_1 \cdot \left\{ \frac{\partial \ln (n_1 T^{-3/2})}{\partial \boldsymbol{r}} + \frac{m_1 V_1^2}{2kT} \frac{\partial \ln T}{\partial \boldsymbol{r}} - \frac{m_1}{\rho kT}\left[\rho_2 (\boldsymbol{F}_1 - \boldsymbol{F}_2) + \frac{\partial P}{\partial \boldsymbol{r}}\right]\right\} \qquad \text{(IV, 15—12)}$$

---

[1] S. CHAPMAN, T. G. COWLING, op. cit., p. 138.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Introducînd fracțiile molare ale celor două gaze, N_1 și N_2,

$$N_1 = \frac{n_1}{n}, \qquad \text{(IV, 15—13)}$$

$$N_2 = \frac{n_2}{n}$$

și notînd:

$$N_{21} = \frac{n_2}{n_1} = \frac{N_2}{N_1}, \qquad \text{(IV, 15—14)}$$

$$N_{12} = \frac{n_1}{n_2} = \frac{N_1}{N_2},$$

paranteza din expresia (IV, 15—12) devine:

$$\left(\frac{m_1 V_1^2}{2kT} - \frac{5}{2}\right)\frac{\partial \ln T}{\partial r} + \frac{\partial \ln (N_1 nT)}{\partial r} - \frac{m_1 \rho_2}{\rho kT}(F_1 - F_2) - \frac{m_1 n}{\rho}\frac{\partial \ln P}{\partial r}. \qquad \text{(IV, 15—15)}$$

Cum

$$P = nkT$$

și

$$\frac{\partial \ln nT}{\partial r} = \frac{\partial \ln P}{\partial r},$$

ținînd seama de relația (IV, 15—8) și de faptul că $n = n_1 + n_2$, expresia (IV, 15—15) ia forma:

$$\left(\frac{m_1 V_1^2}{2kT} - \frac{5}{2}\right)\frac{\partial \ln T}{\partial r} + \frac{n}{n_1}\frac{\partial N_1}{\partial r} - \frac{m_1 \rho_2}{\rho kT}(F_1 - F_2) + \frac{n_2 (m_2 - m_1)}{\rho}\frac{\partial \ln P}{\partial r}. \qquad \text{(IV, 15—16)}$$

Introducînd notațiile:

$$d_{12} = \frac{\partial N_1}{\partial r} + \frac{n_1 n_2 (m_2 - m_1)}{n\rho}\frac{\partial \ln P}{\partial r} - \frac{\rho_1 \rho_2}{\rho P}(F_1 - F_2) \qquad \text{(IV, 15—17)}$$

și

$$d_{21} = \frac{\partial N_2}{\partial r} + \frac{n_1 n_2 (m_1 - m_2)}{n\rho}\frac{\partial \ln P}{\partial r} - \frac{\rho_1 \rho_2}{\rho P}(F_2 - F_1), \qquad \text{(IV, 15—18)}$$

se observă că, întrucît $N_1 + N_2 = 1$,

$$d_{12} = -d_{21}.$$

Expresia (IV, 15—16), cu ajutorul relației (IV, 15—17), poate fi pusă sub forma simplă:

$$\left(\frac{m_1 V_1^2}{2kT} - \frac{5}{2}\right)\frac{\partial \ln T}{\partial r} + \frac{n}{n_1} d_{12}. \qquad \text{(IV,15—19)}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Avînd în vedere acest ultim rezultat, precum și relațiile (IV, 15—3) și (IV, 15—4), ecuațiile (IV, 15—1) și (IV, 15—2) pot fi transcrise după cum urmează:

$$f_1^{(0)}\left[\left(\frac{m_1V_1^2}{2kT}-\frac{5}{2}\right)\boldsymbol{V}_1\cdot\frac{\partial \ln T}{\partial \boldsymbol{r}}+\frac{n}{n_1}\boldsymbol{d}_{12}\cdot\boldsymbol{V}_1+\frac{m_1}{kT}\overset{0}{\boldsymbol{V}_1\boldsymbol{V}_1}:\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{r}}\boldsymbol{v}_0\right]=$$

$$=-n_1^2I_1(\chi_1^{(1)})-n_1n_2I_{12}(\chi_1^{(1)}+\chi_2^{(1)}), \qquad \text{(IV, 15—20)}$$

$$f_2^{(0)}\left[\left(\frac{m_2V_2^2}{2kT}-\frac{5}{2}\right)\boldsymbol{V}_2\cdot\frac{\partial \ln T}{\partial \boldsymbol{r}}+\frac{n}{n_2}\boldsymbol{d}_{21}\cdot\boldsymbol{V}_2+\frac{m_2}{kT}\overset{0}{\boldsymbol{V}_2\boldsymbol{V}_2}:\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{r}}\boldsymbol{v}_0\right]=$$

$$=-n_2^2I_2(\chi_2^{(1)})-n_1n_2I_{21}(\chi_1^{(1)}+\chi_2^{(1)}). \qquad \text{(IV, 15—21)}$$

Dată fiind liniaritatea expresiilor din membrul întîi al ecuațiilor (IV, 15—20) și (IV, 15—21) în $\frac{\partial \ln T}{\partial \boldsymbol{r}}$, $\boldsymbol{d}_{12}$ și $\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{r}}\boldsymbol{v}_0$, se poate arăta printr-un raționament similar cu cel aplicat la gazele unitare că:

$$\chi_1^{(1)}=-\boldsymbol{A}_1\cdot\frac{\partial \ln T}{\partial \boldsymbol{r}}-n\boldsymbol{D}_1\cdot\boldsymbol{d}_{12}-\mathrm{B}_1:\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{r}}\boldsymbol{v}_0, \qquad \text{(IV, 15—22)}$$

$$\chi_2^{(1)}=-\boldsymbol{A}_2\cdot\frac{\partial \ln T}{\partial \boldsymbol{r}}-n\boldsymbol{D}_2\cdot\boldsymbol{d}_{12}-\mathrm{B}_2:\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{r}}\boldsymbol{v}_0, \qquad \text{(IV, 15—23)}$$

în care

$$\boldsymbol{A}=\boldsymbol{V}A(V) \qquad \text{(IV, 15—24)}$$

și

$$\boldsymbol{D}=\boldsymbol{V}D(V) \qquad \text{(IV, 15—25)}$$

reprezintă funcții vectoriale, iar

$$\mathrm{B}=\overset{0}{\boldsymbol{V}\boldsymbol{V}}B(V) \qquad \text{(IV, 15—26)}$$

este un tensor simetric nedivergent (Apendice VII). Funcțiile $\boldsymbol{A}$, $\boldsymbol{D}$ și B trebuie să verifice următoarele ecuații analoage cu (IV, 11—11) și (IV, 11—12):

$$f_1^{(0)}\left(\mathcal{V}_1^2-\frac{5}{2}\right)\boldsymbol{V}_1=n_1^2I_1(\boldsymbol{A}_1)+n_1n_2I_{12}(\boldsymbol{A}_1+\boldsymbol{A}_2)$$

$$f_2^{(0)}\left(\mathcal{V}_2^2-\frac{5}{2}\right)\boldsymbol{V}_2=n_2^2I_2(\boldsymbol{A}_2)+n_1n_2I_{21}(\boldsymbol{A}_1+\boldsymbol{A}_2) \qquad \text{(IV, 15—27)}$$

$$\frac{1}{n_1}f_1^{(0)}\boldsymbol{V}_1=n_1^2I_1(\boldsymbol{D}_1)+n_1n_2I_{12}(\boldsymbol{D}_1+\boldsymbol{D}_2)$$

$$-\frac{1}{n_2}f_2^{(0)}\boldsymbol{V}_2=n_2^2I_2(\boldsymbol{D}_2)+n_1n_2I_{21}(\boldsymbol{D}_1+\boldsymbol{D}_2) \qquad \text{(IV, 15—28)}$$

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$2 f_1^{(0)} \mathcal{V}_1^0 \mathcal{V}_1 = n_1^2 I_1 (B_1) + n_1 n_2 I_{12} (B_1 + B_2)$$

(IV, 15—29)

$$2 f_2^{(0)} \mathcal{V}_2^0 \mathcal{V}_2 = n_2^2 I_2 (B_2) + n_1 n_2 I_{21} (B_1 + B_2)$$

Avînd în vedere că funcțiile de distribuție f_1 și f_2, în cea de-a doua aproximație, se calculează cu ajutorul relațiilor:

$$f_1 = f_1^{(0)} + f_1^{(0)} \chi_1^{(1)}, \qquad \text{(IV, 15—30)}$$

$$f_2 = f_2^{(0)} + f_2^{(0)} \chi_2^{(1)} \qquad \text{(IV, 15—31)}$$

și ținînd seama de relațiile (IV, 15—22)—(IV, 15—26), se obține:

$$f_1 = f_1^{(0)} \left[1 - A_1(V_1) \boldsymbol{V}_1 \cdot \frac{\partial \ln T}{\partial \boldsymbol{r}} - n D_1 (V_1) \boldsymbol{V}_1 \cdot \boldsymbol{d}_{12} - B_1 (V_1) \boldsymbol{V}_1^0 \boldsymbol{V}_1 : \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{r}} \boldsymbol{v}_0 \right].$$

(IV, 15—32)

$$f_2 = f_2^{(0)} \left[1 - A_2 (V_2) \boldsymbol{V}_2 \cdot \frac{\partial \ln T}{\partial \boldsymbol{r}} - n D_2 (V_2) \boldsymbol{V}_2 \cdot \boldsymbol{d}_{12} - B_2 (V_2) \boldsymbol{V}_2^0 \boldsymbol{V}_2 : \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{r}} \boldsymbol{v}_0 \right].$$

(IV, 15—33)

Fie $\boldsymbol{a}$ și b două funcții de vitezele v_1 și v_2, din care una vectorială iar cealaltă tensorială. Ținînd seama de grupul de relații (IV, 15—27)—(IV, 15—29), precum și de definiția expresiei integrale (IV, 7—33), rezultă:

$$n_1 n_2 \{\boldsymbol{A}, \boldsymbol{a}\} = \int f_1^{(0)} \left(\mathcal{V}_1^2 - \frac{5}{2} \right) \boldsymbol{V}_1 \cdot \boldsymbol{a}_1 \, \mathrm{d}\boldsymbol{v}_1 + \int f_2^{(0)} \left(\mathcal{V}_2^2 - \frac{5}{2} \right) \boldsymbol{V}_2 \cdot \boldsymbol{a}_2 \, \mathrm{d}\boldsymbol{v}_2,$$

(IV, 15—34)

$$n_1 n_2 \{\boldsymbol{D}, \boldsymbol{a}\} = \frac{1}{n_1} \int f_1^{(0)} \boldsymbol{V}_1 \cdot \boldsymbol{a}_1 \, \mathrm{d}\boldsymbol{v}_1 - \frac{1}{n_2} \int f_2^{(0)} \boldsymbol{V}_2 \cdot \boldsymbol{a}_2 \, \mathrm{d}\boldsymbol{v}_2, \qquad \text{(IV, 15—35)}$$

$$n_1 n_2 \{\mathsf{B}, \mathsf{b}\} = 2 \int f_1^{(0)} \mathcal{V}_1^0 \mathcal{V}_1 : \mathsf{b}_1 \mathrm{d}\boldsymbol{v}_1 + 2 \int f_2^{(0)} \mathcal{V}_2^0 \mathcal{V}_2 : \mathsf{b}_2 \, \mathrm{d}\boldsymbol{v}_2. \qquad \text{(IV, 15—36)}$$

Rezultatele obținute permit generalizarea formulelor pentru calculul coeficienților de transport de la gaze unitare la amestecuri gazoase. În cele ce urmează, vom valorifica expresiile obținute pentru funcțiile de distribuție în aproximația a doua, f_1 și f_2, doar pentru stabilirea semnificației cinetico-moleculare a coeficienților de difuzie și termodifuzie.

16. EXPRIMAREA COEFICIENȚILOR DE DIFUZIE ȘI TERMODIFUZIE CU AJUTORUL INTEGRALELOR $\{\boldsymbol{D}, \boldsymbol{D}\}$ ȘI $\{\boldsymbol{D}, \boldsymbol{A}\}$

Într-un amestec binar, difuzia mutuală a celor două gaze presupune existența unei diferențe normale între vitezele mijlocii de deplasare ale celor două specii moleculare sau între vitezele caracteristice mijlocii ale aceloraşi specii. Ținînd seama de relația (IV, 3—6), rezultă:

$$\overline{\boldsymbol{v}}_1 - \overline{\boldsymbol{v}}_2 = \overline{\boldsymbol{V}}_1 - \overline{\boldsymbol{V}}_2. \qquad \text{(IV, 16—1)}$$

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Pe baza definiției valorii mijlocii a vitezei caracteristice, diferența $\overline{V}_1 - \overline{V}_2$ ia forma:

$$\overline{V}_1 - \overline{V}_2 = \frac{1}{n_1}\int f_1 V_1 \, d\boldsymbol{v}_1 - \frac{1}{n_2}\int f_2 V_2 \, d\boldsymbol{v}_2. \qquad \text{(IV, 16—2)}$$

Introducînd în relația (IV, 16—2) funcțiile f_1 și f_2, potrivit expresiilor (IV, 15—32) și (IV, 15—33) și ținînd seama că primul și ultimul termen al acestora conduc la integralele unor funcții impare ale componentelor vitezei caracteristice, se obține:

$$\overline{V}_1 - \overline{V}_2 = -\frac{1}{3}\left\{\left[\frac{1}{n_1}\int f_1^{(0)} V_1^2 D_1(V_1)\, d\boldsymbol{v}_1 - \frac{1}{n_2}\int f_2^{(0)} V_2^2 D_2(V_2)\, d\boldsymbol{v}_2\right] n d_{12} + \right.$$

$$\left. + \left[\frac{1}{n_1}\int f_1^{(0)} V_1^2 A_1(V_1)\, d\boldsymbol{v}_1 - \frac{1}{n_2}\int f_2^{(0)} V_2^2 A_2(V_2)\, d\boldsymbol{v}_2\right]\frac{\partial \ln T}{\partial r}\right\} \qquad \text{(IV, 16—3)}$$

sau, ținînd seama de relațiile (IV, 15—24) și (IV, 15—25),

$$\overline{V}_1 - \overline{V}_2 = -\frac{1}{3}\left\{\left[\frac{1}{n_1}\int f_1^{(0)} V_1 \cdot \boldsymbol{D}_1 \, d\boldsymbol{v}_1 - \frac{1}{n_2}\int f_2^{(0)} V_2 \cdot \boldsymbol{D}_2 \, d\boldsymbol{v}_2\right] n d_{12} + \right.$$

$$\left. + \left[\frac{1}{n_1}\int f_1^{(0)} V_1 \cdot \boldsymbol{A}_1 \, d\boldsymbol{v}_1 - \frac{1}{n_2}\int f_2^{(0)} V_2 \cdot \boldsymbol{A}_2 \, d\boldsymbol{v}_2\right]\frac{\partial \ln T}{\partial r}\right\}. \qquad \text{(IV, 16—4)}$$

Avînd în vedere relația (IV, 15—35), expresia precedentă devine:

$$\overline{V}_1 - \overline{V}_2 = -\frac{1}{3} n_1 n_2 \left[\{\boldsymbol{D}, \boldsymbol{D}\} n d_{12} + \{\boldsymbol{D}, \boldsymbol{A}\}\frac{\partial \ln T}{\partial r}\right]. \qquad \text{(IV, 16—5)}$$

Diferența $\overline{V}_1 - \overline{V}_2$ ce măsoară viteza de difuzie a gazului 1 în gazul 2, are o componentă pe direcția $-\boldsymbol{d}_{12}$, integrala $\{\boldsymbol{D}, \boldsymbol{D}\}$ potrivit relației (IV, 7—39) fiind pozitivă, și alta pe direcția gradientului de temperatură. Referitor la prima din aceste două componente, se observă că vectorul $-\boldsymbol{d}_{12}$, potrivit relației de definiție (IV, 15—17), admite alte trei componente proporționale cu $-\frac{\partial N_1}{\partial r}$, $\boldsymbol{F}_1 - \boldsymbol{F}_2$ și $(-m_2 - m_1)\frac{\partial \ln P}{\partial r}$. Componenta proporțională cu $-\frac{\partial N_1}{\partial r}$ se referă la tendința gazului 1 de a-și diminua neuniformitatea; cea de-a doua componentă redă difuzia datorită faptului că forțele ce acționează asupra celor două molecule au valori diferite; a treia componentă arată tendința moleculelor mai grele de a difuza către porțiunile din sistem cu valori mari ale presiunii.

Cel de-al doilea termen din relația (IV, 16—5) se referă la difuzia ce are loc sub acțiunea unui gradient de temperatură, denumită difuzie termică sau termodifuzie.

Dacă asupra moleculelor difuzante nu se exercită forțe, iar presiunea și temperatura au aceleași valori în toată masa amestecului gazos, relația (IV, 15—17) se simplifică luînd forma:

$$\boldsymbol{d}_{12} = \frac{\partial N_1}{\partial r} = \frac{1}{n}\frac{\partial n_1}{\partial r}. \qquad \text{(IV, 16—6)}$$

Introducînd acest rezultat în relația (IV, 16—5), se obține:

$$\overline{\boldsymbol{v}}_1 - \overline{\boldsymbol{v}}_2 = \overline{V}_1 - \overline{V}_2 = -\frac{1}{3} n_1 n_2 \{\boldsymbol{D}, \boldsymbol{D}\}\frac{\partial n_1}{\partial r}. \qquad \text{(IV, 16—7)}$$

Potrivit primei legi fenomenologice a difuziei,

$$n_1\overline{v}_1 = -D_{12}\frac{\partial n_1}{\partial r}$$

și

$$n_2\overline{v}_2 = -D_{21}\frac{\partial n_2}{\partial r},$$

astfel încît,

$$\overline{v}_1 - \overline{v}_2 = -D_{12}\left(\frac{1}{n_1}\frac{\partial n_1}{\partial r} - \frac{1}{n_2}\frac{\partial n_2}{\partial r}\right). \qquad \text{(IV, 16—8)}$$

Avînd în vedere că $\frac{\partial n_1}{\partial r} = -\frac{\partial n_2}{\partial r}$, expresia (IV, 16—8) devine:

$$\overline{v}_1 - \overline{v}_2 = -D_{12}\left(\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}\right)\frac{\partial n_1}{\partial r} = -D_{12}\frac{n}{n_1 n_2}\frac{\partial n_1}{\partial r}. \qquad \text{(IV, 16—9)}$$

Pe baza relațiilor (IV, 16—7) și (IV, 16—9), rezultă:

$$D_{12} = \left(\frac{n_1^2 n_2^2}{3n}\right)\{\boldsymbol{D}, \boldsymbol{D}\}. \qquad \text{(IV, 16—10)}$$

Punînd

$$D_T = \left(\frac{n_1^2 n_2^2}{3n^2}\right)\{\boldsymbol{D}, \boldsymbol{A}\} \qquad \text{(IV, 16—11)}$$

și ținînd seama de relația (IV, 16—10), expresia (IV, 16—5) se poate retranscrie în forma:

$$\overline{\boldsymbol{V}}_1 - \overline{\boldsymbol{V}}_2 = -\frac{n_1^2}{n_1 n_2}\left(D_{12}\boldsymbol{d}_{12} + D_T\frac{1}{T}\frac{\partial T}{\partial r}\right) \qquad \text{(IV, 16—12)}$$

sau, dacă

$$k_T = \frac{D_T}{D_{12}} = \frac{\{\boldsymbol{D}, \boldsymbol{A}\}}{n\{\boldsymbol{D}, \boldsymbol{D}\}}, \qquad \text{(IV, 16—13)}$$

relația (IV, 16—12) devine:

$$\overline{\boldsymbol{V}}_1 - \overline{\boldsymbol{V}}_2 = -\frac{n_1^2}{n_1 n_2}D_{12}\left(\boldsymbol{d}_{12} + k_T\frac{1}{T}\frac{\partial T}{\partial r}\right). \qquad \text{(IV, 16—14)}$$

Acest ultim rezultat ce constituie ecuația generală a difuziei, pentru expresia (IV, 16—6) a vectorului $\boldsymbol{d}_{12}$, conduce la ecuațiile (III, 10—30) și (III, 10—31), în care semnificația coeficientului de difuzie D_{12} și a raportului de termodifuzie k_T rezultă din expresiile (IV, 16—10), respectiv (IV, 16—13).

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

17. CALCULUL EXPRESIILOR INTEGRALE $\{D, D\}$ ȘI $\{D, A\}$

Condițiile (IV, 9—7) stabilite pentru gaze unitare au fost generalizate în cazul amestecului binar de gaze. S-au obținut astfel noile condiții:

$$\int f_1^{(l)} \mathrm{d}\boldsymbol{v}_1 = 0\,; \quad \int f_2^{(l)} \mathrm{d}\boldsymbol{v}_2 = 0,$$

$$\int f_1^{(l)} m_1 \boldsymbol{V}_1 \mathrm{d}\boldsymbol{v}_1 + \int f_2^{(l)} m_2 \boldsymbol{V}_2 \mathrm{d}\boldsymbol{v}_2 = 0, \tag{IV, 17—1}$$

$$\int f_1^{(l)} \frac{1}{2} m_1 V_1^2 \mathrm{d}\boldsymbol{v}_1 + \int f_2^{(l)} \frac{1}{2} m_2 V_2^2 \mathrm{d}\boldsymbol{v}_2 = 0.$$

Pentru ca acestea să fie satisfăcute, este necesar ca vectorii $\boldsymbol{A}$ și $\boldsymbol{D}$, la rîndul lor, să satisfacă condițiile:

$$\int f_1^{(0)} m_1 \boldsymbol{V}_1 \cdot \boldsymbol{A}_1 \mathrm{d}\boldsymbol{v}_1 + \int f_2^{(0)} m_2 \boldsymbol{V}_2 \cdot \boldsymbol{A}_2 \mathrm{d}\boldsymbol{v}_2 = 0, \tag{IV, 17—2}$$

$$\int f_1^{(0)} m_1 \boldsymbol{V}_1 \cdot \boldsymbol{D}_1 \mathrm{d}\boldsymbol{v}_1 + \int f_2^{(0)} m_2 \boldsymbol{V}_2 \cdot \boldsymbol{D}_2 \mathrm{d}\boldsymbol{v}_2 = 0. \tag{IV, 17—3}$$

În continuare, vectorii $\boldsymbol{A}_1$, $\boldsymbol{A}_2$, $\boldsymbol{D}_1$, $\boldsymbol{D}_2$ vor fi dezvoltați în serie, după cum urmează:

$$\boldsymbol{A}_1 = \sum_{-\infty}^{\infty} a_l \boldsymbol{a}_1^{(l)}, \qquad \boldsymbol{A}_2 = \sum_{-\infty}^{\infty} a_l \boldsymbol{a}_2^{(l)}, \tag{IV, 17—4}$$

$$\boldsymbol{D}_1 = \sum_{-\infty}^{\infty} d_l \boldsymbol{a}_1^{(l)}, \qquad \boldsymbol{D}_2 = \sum_{-\infty}^{\infty} d_l \boldsymbol{a}_2^{(l)}, \tag{IV, 17—5}$$

în care

$$\boldsymbol{a}_1^{(0)} = \frac{\rho_1 \rho_2 \boldsymbol{\mathcal{V}}_1}{\rho n_1 m_1^{1/2}} \tag{IV, 17—6}$$

$$\boldsymbol{a}_2^{(0)} = -\frac{\rho_1 \rho_2 \boldsymbol{\mathcal{V}}_2}{\rho n_2 m_2^{1/2}}$$

$$\boldsymbol{a}_1^{(l)} = \boldsymbol{\mathcal{V}}_1 S_{3/2}^{(l)}(\mathcal{V}_1^2), \qquad \boldsymbol{a}_1^{(-l)} = 0, \tag{IV, 17—7}$$

$$\boldsymbol{a}_2^{(l)} = 0, \qquad \boldsymbol{a}_2^{(-l)} = \boldsymbol{\mathcal{V}}_2 S_{3/2}^{(l)}(\mathcal{V}_2^2).$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Se poate arăta că satisfacerea condițiilor (IV, 17—2) și (IV, 17—3) de către funcțiile A și D, puse sub forma dezvoltărilor (IV, 17—4) și (IV, 17—5), este echivalentă cu egalitatea coeficienților $a_1^{(0)}$ și $a_2^{(0)}$[1].

Să introducem acum coeficienții α_l și δ_l, cu ajutorul expresiilor:

$$n_1 n_2 \alpha_l = \int f_1^{(0)} \left(\gamma_1^2 - \frac{5}{2} \right) V_1 \cdot a_1^{(l)} \, d v_1 + \int f_2^{(0)} \left(\gamma_2^2 - \frac{5}{2} \right) V_2 \cdot a_2^{(l)} \, d v_2,$$

(IV, 17—8)

$$n_1 n_2 \delta_l = \frac{1}{n_1} \int f_1^{(0)} V_1 \, a_1^{(l)} \, d v_1 - \frac{1}{n_2} \int f_2^{(0)} V_2 \cdot a_2^{(l)} \, d v_2.$$

Operînd integralele la fel ca în paragraful IV, 14 și ținînd seama de condițiile (IV, 14—10), rezultă:

$$\alpha_1 = - \left(\frac{15}{4 n_2} \right) \left(\frac{2kT}{m_1} \right)^{1/2}, \qquad \text{(IV, 17—9)}$$

$$\alpha_{-1} = - \left(\frac{15}{4 n_1} \right) \left(\frac{2kT}{m_2} \right)^{1/2}, \qquad \text{(IV, 17—10)}$$

$$\delta_0 = \frac{3 (2kT)^{1/2}}{2 n_1 n_2} \qquad \text{(IV, 17—11)}$$

și

$$\alpha_l = 0 \qquad \delta_l = 0 \qquad \text{(IV, 17—12)}$$

pentru alte valori ale lui l.

Pe baza relațiilor (IV, 17—18) și (IV, 17—19) de definiție ale coeficienților α_l și δ_l, precum și a expresiilor (IV, 15—34) și (IV, 15—35), se obține:

$$\alpha_l = \{A, \, a^{(l)}\} \qquad \text{(IV, 17—13)}$$

$$\delta_l = \{D, \, a^{(l)}\} \qquad \text{(IV, 17—14)}$$

Să introducem acum notația:

$$a_{lm} = \{a^{(l)}, \, a^{(m)}\} = a_{ml}. \qquad \text{(IV, 17—15)}$$

Ținînd seama de dezvoltările (IV, 17—4) și (IV, 17—5), precum și de semnificația coeficientului a_{lm}, relațiile (IV, 17—13) și (IV, 17—14) capătă formele:

$$\sum_{m=-\infty}^{+\infty} a_m a_{lm} = \alpha_l \qquad \text{(IV, 17—16)}$$

și

$$\sum_{m=-\infty}^{+\infty} d_m \, a_{lm} = \delta_l. \qquad \text{(IV, 17—17)}$$

---

[1] S. CHAPMAN, T. G. COWLING, op. cit., p. 147.

Pentru rezolvarea acestor sisteme de ecuații, se aplică procedeul utilizat în paragraful IV, 14. Se obțin astfel următoarele rezultate:

$$A = -\lim_{p\to\infty} \frac{\mathscr{A}_{\alpha}^{(p)}}{\mathscr{A}^{(p)}}, \qquad \text{(IV, 17—18)}$$

$$D = -\lim_{p\to\infty} \frac{\mathscr{A}_{\delta}^{(p)}}{\mathscr{A}^{(p)}}, \qquad \text{(IV, 17—19)}$$

$$\{A, A\} = -\lim_{p\to\infty} \frac{\{A, \mathscr{A}_{\alpha}^{(p)}\}}{\mathscr{A}^{(p)}} = -\lim_{p\to\infty} \frac{\mathscr{A}_{\alpha\alpha}^{(p)}}{\mathscr{A}^{(p)}}, \qquad \text{(IV, 17—20)}$$

$$\{D, D\} = -\lim_{p\to\infty} \frac{\mathscr{A}_{\delta\delta}^{(p)}}{\mathscr{A}^{(p)}}, \qquad \text{(IV, 17—21)}$$

$$\{A, D\} = -\lim_{p\to\infty} \frac{\mathscr{A}_{\alpha\delta}^{(p)}}{\mathscr{A}^{(p)}}. \qquad \text{(IV, 17—22)}$$

În relațiile (IV, 17—18) — (IV, 17—22), determinantul $\mathscr{A}^{(p)}$ conține $2p+1$ linii și coloane în care elementul general este a_{lm}, numerele întregi l și m fiind cuprinse între $-p$ și $+p$. Determinanții $\mathscr{A}_{\alpha}^{(p)}$ și $\mathscr{A}_{\delta}^{(p)}$ se obțin din determinantul $\mathscr{A}^{(p)}$ prin adăugarea unei linii formate din elementele $a^{(m)}$ și a unei coloane formate din elementele α_l, în primul caz, sau δ_l, în cel de-al doilea. Elementul comun (ultimul element diagonal în colțul din dreapta jos) este egal cu zero în ambii determinanți. Determinanții $\mathscr{A}_{\alpha\alpha}^{(p)}$ și $\mathscr{A}_{\delta\delta}^{(p)}$ se obțin din determinantul $\mathscr{A}^{(p)}$ prin bordarea acestuia cu o linie și o coloană având elementele α_l și α_m în primul caz, sau δ_l și δ_m în al doilea caz, elementul comun fiind egal cu zero. Cît privește determinantul $\mathscr{A}_{\alpha\delta}^{(p)}$, acesta se obține prin bordarea determinantului $\mathscr{A}^{(p)}$ cu o linie având elementele δ_m și o coloană având elementele α_l, elementul comun fiind nul.

Ținînd seama de relațiile (IV, 17—19) și (IV, 17—12), expresiile integrale $\{D, D\}$ și $\{A, D\}$ devin:

$$\{D, D\} = \frac{9kT}{2n_1^2 n_2^2} \lim_{p\to\infty} \frac{\mathscr{A}_{00}^{(p)}}{\mathscr{A}^{(p)}}, \qquad \text{(IV, 17—23)}$$

$$\{A, D\} = \frac{45\,kT}{4\,n_1 n_2} \lim_{p\to\infty} \frac{\left(\frac{1}{n_2 m_1^{1/2}} \mathscr{A}_{01}^{(p)} + \frac{1}{n_1 m_2^{1/2}} \mathscr{A}_{0-1}^{(p)}\right)}{\mathscr{A}^{(p)}}. \qquad \text{(IV, 17—24)}$$

Introducînd aceste rezultate în relațiile (IV, 16—10) și (IV, 16—13), și avînd în vedere că $\{A, D\} = \{D, A\}$, rezultă:

$$D_{12} = \frac{3kT}{2n} \lim_{p\to\infty} \frac{\mathscr{A}_{00}^{(p)}}{\mathscr{A}^{(p)}} \qquad \text{(IV, 17—25)}$$

și

$$k_T = \frac{5}{2} \lim_{p\to\infty} \frac{N_1 m_1^{-1/2} \mathscr{A}_{01}^{(p)} + N_2 m_2^{-1/2} \mathscr{A}_{0-1}^{(p)}}{\mathscr{A}_{00}^{(p)}}. \qquad \text{(IV, 17—26)}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Ca și în cazul gazului unitar, expresiile integrale $\{D, D\}$ și $\{A, D\}$ pot fi puse sub forma unor serii infinite de termeni pozitivi. Calculele ce trebuiesc desfășurate în acest scop fiind foarte laborioase, renunțăm la prezentarea lor detaliată.

18. FORMULE PENTRU CALCULUL COEFICIENȚILOR DE TRANSPORT

Avînd în vedere relațiile (IV, 14—22) și (IV, 17—7), elementele de mecanică a ciocnirilor, prezentate în paragraful IV, 1, și ținînd seama de semnificația polinoamelor Sonine, Chapman și Cowling[1] au întocmit următorul tabel de formule utile pentru calculul coeficienților de transport:

$$[\mathcal{V}_1, \mathcal{V}_2]_{12} = -8(M_1M_2)^{1/2}\Omega_{12}^{(1)}(1), \qquad \text{(IV, 18—1)}$$

$$[\mathcal{V}_1, S_{\frac{3}{2}}^{(1)}(\mathcal{V}_2^2)\mathcal{V}_2]_{12} = 8(M_1^3M_2)^{1/2}\left[\Omega_{12}^{(1)}(2) - \frac{5}{2}\Omega_{12}^{(1)}(1)\right], \qquad \text{(IV, 18—2)}$$

$$\left[S_{\frac{3}{2}}^{(1)}(\mathcal{V}_1^2)\mathcal{V}_1, S_{\frac{3}{2}}^{(1)}(\mathcal{V}_2^2)\mathcal{V}_2\right]_{12} =$$

$$= -8(M_1M_2)^{3/2} \times \left[\frac{55}{4}\Omega_{12}^{(1)}(1) - 5\Omega_{12}^{(1)}(2) + \Omega_{12}^{(1)}(3) - 2\Omega_{12}^{(3)}(2)\right], \qquad \text{(IV,18—3)}$$

$$[\mathcal{V}_1, \mathcal{V}_1]_{12} = 8M_2\Omega_{12}^{(1)}(1), \qquad \text{(IV, 18—4)}$$

$$\left[\mathcal{V}_1, S_{\frac{3}{2}}^{(1)}(\mathcal{V}_1^2)\mathcal{V}_1\right]_{12} = -8M_2^2\left[\Omega_{12}(2) - \frac{5}{2}\Omega_{12}^{(1)}(1)\right], \qquad \text{(IV, 18—5)}$$

$$\left[S_{\frac{3}{2}}^{(1)}(\mathcal{V}_1^2)\mathcal{V}_1, S_{\frac{3}{2}}^{(1)}(\mathcal{V}_1^2)\mathcal{V}_1\right]_{12} = 8M_2\left[\frac{5}{4}(6M_1^2 + 5M_2^2)\Omega_{12}^{(1)}(1) -\right.$$

$$\left. - 5M_2^2\Omega_{12}^{(1)}(2) + M_2^2\Omega_{12}^{(1)}(3) + 2M_1M_2\Omega_{12}^{(2)}(2)\right], \qquad \text{(IV, 18—6)}$$

$$\left[\mathcal{V}_1, S_{\frac{3}{2}}^{(n)}(\mathcal{V}_1^2)\mathcal{V}_1\right] = 0, \qquad \text{(IV, 18—7)}$$

$$\left[S_{\frac{3}{2}}^{(1)}(\mathcal{V}_1^2)\mathcal{V}_1, S_{\frac{3}{2}}^{(1)}(\mathcal{V}_1^2)\mathcal{V}_1\right]_1 = 4\Omega_1^{(2)}(2), \qquad \text{(IV, 18—8)}$$

$$\left[S_{\frac{3}{2}}^{(1)}(\mathcal{V})_1^2\mathcal{V}_1, S_{\frac{3}{2}}^{(2)}(\mathcal{V}_1^2)\mathcal{V}_1\right]_1 = 7\Omega_1^{(2)}(2) - 2\Omega_1^{(2)}(3), \qquad \text{(IV, 18—9)}$$

$$\left[S_{\frac{3}{2}}^{(2)}(\mathcal{V}_1^2)\mathcal{V}_1, S_{\frac{3}{2}}^{(2)}(\mathcal{V}_1^2)\mathcal{V}_1\right]_1 = \frac{77}{4}\Omega_1^{(2)}(2) - 7\Omega_1^{(2}(3) + \Omega_1^{(2)}(4), \qquad \text{(IV, 18—10)}$$

[1] S. CHAPMAN și T. G. COWLING, op. cit., p. 161.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$\left[S^{(1)}_{\frac{3}{2}}(\mathcal{V}_1^2)\mathcal{V}_1, S^{(3)}_{\frac{3}{2}}(\mathcal{V}_1^2)\mathcal{V}_1 \right]_1 = \frac{63}{8}\Omega_1^{(2)}(2) - \frac{9}{2}\Omega_1^{(2)}(3) + \frac{1}{2}\Omega_1^{(2)}(4), \quad \text{(IV, 18—11)}$$

$$\left[S^{(2)}_{\frac{3}{2}}(\mathcal{V}_1^2)\mathcal{V}_1, S^{(3)}_{\frac{3}{2}}(\mathcal{V}_1^2)\mathcal{V}_1 \right]_1 = \frac{945}{32}\Omega_1^{(2)}(2) - \frac{261}{16}\Omega_1^{(2)}(3) + \frac{25}{8}\Omega_1^{(2)}(4) + \frac{1}{4}\Omega_1^{(2)}(5), \quad \text{(IV, 18—12)}$$

$$\left[S^{(3)}_{\frac{3}{2}}(\mathcal{V}_1^2)\mathcal{V}_1, S^{(3)}_{\frac{3}{2}}(\mathcal{V}_1^2)\mathcal{V}_1 \right]_1 = \frac{14553}{256}\Omega_1^{(2)}(2) - \frac{1215}{32}\Omega_1^{(2)}(3) +$$

$$+ \frac{313}{32}\Omega_1^{(2)}(4) - \frac{9}{8}\Omega_1^{(2)}(5) + \frac{1}{16}\Omega_1^{(2)}(6) + \frac{1}{6}\Omega_1^{(4)}(4), \quad \text{(IV, 18—13)}$$

$$[\mathcal{V}_1^0\mathcal{V}_1, \mathcal{V}_2^0\mathcal{V}_2]_{12} = -\frac{16}{3}M_1M_2\left[5\Omega_{12}^{(1)}(1) - \frac{3}{2}\Omega_{12}^{(2)}(2)\right], \quad \text{(IV, 18—14)}$$

$$[\mathcal{V}_1^0\mathcal{V}_1, \mathcal{V}_1^0\mathcal{V}_1]_{12} = \frac{16}{3}M_1M_2\left[5M_1\Omega_{12}^{(1)}(1) + \frac{3}{2}M_2\Omega_{12}^{(2)}(2)\right], \quad \text{(IV, 18—15)}$$

$$[\mathcal{V}_1^0\mathcal{V}_1, \mathcal{V}_1^0\mathcal{V}_1]_1 = 4\Omega_1^{(2)}(2), \quad \text{(IV, 18—16)}$$

$$\left[S^{(1)}_{\frac{5}{2}}(\mathcal{V}_1^2)\mathcal{V}_1^0\mathcal{V}_1, \mathcal{V}_1^0\mathcal{V}_1 \right]_1 = 7\Omega_1^{(2)}(2) - 2\Omega_1^{(2)}(3), \quad \text{(IV, 18—17)}$$

$$\left[S^{(1)}_{\frac{5}{2}}(\mathcal{V}_1^2)\mathcal{V}_1^0\mathcal{V}_1, S^{(1)}_{\frac{5}{2}}(\mathcal{V}_1^2)\mathcal{V}_1^0\mathcal{V}_1 \right]_1 = \frac{301}{12}\Omega_1^{(2)}(2) - 7\Omega_1^{(2)}(3) + \Omega_1^{(2)}(4), \quad \text{(IV, 18—18)}$$

$$\left[S^{(2)}_{\frac{5}{2}}(\mathcal{V}_1^2)\mathcal{V}_1^0\mathcal{V}_1, \mathcal{V}_1^0\mathcal{V}_1 \right]_1 = \frac{63}{8}\Omega_1^{(2)}(2) - \frac{9}{2}\Omega_1^{(2)}(3) + \frac{1}{2}\Omega_1^{(2)}(4), \quad \text{(IV, 18—19)}$$

$$\left[S^{(2)}_{\frac{5}{2}}(\mathcal{V}_1^2)\mathcal{V}_1^0\mathcal{V}_1, S^{(1)}_{\frac{5}{2}}(\mathcal{V}_1^2)\mathcal{V}_1^0\mathcal{V}_1 \right] =$$

$$= \frac{1365}{32}\Omega_1^{(2)}(2) - \frac{321}{16}\Omega_1^{(2)}(3) + \frac{25}{8}\Omega_1^{(2)}(4) - \frac{1}{4}\Omega_1^{(2)}(5), \quad \text{(IV, 18—20)}$$

$$\left[S^{(2)}_{\frac{5}{2}}(\mathcal{V}_1^2)\mathcal{V}_1^0\mathcal{V}_1, S^{(2)}_{\frac{5}{2}}(\mathcal{V}_1^2)\mathcal{V}_1^0\mathcal{V}_1 \right]_1 = \frac{25137}{256}\Omega_1^{(2)}(2) - \frac{1755}{32}\Omega_1^{(2)}(3) +$$

$$+ \frac{381}{32}\Omega_1^{(2)}(4) - \frac{9}{8}\Omega_1^{(2)}(5) + \frac{1}{16}\Omega_1^{(2)}(6) + \frac{1}{2}\Omega_1^{(4)}(4). \quad \text{(IV, 18—21)}$$

BCUJAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Factorul $\Omega_{12}^{(k)}(l)$ care figurează în aceste formule este dat de expresia:

$$\Omega_{12}^{k}(l) = \pi^{1/2} \int_0^\infty e^{-\gamma^2} \gamma^{2l+2} \Phi_{12}^{(k)} d\gamma, \qquad \text{(IV, 18—22)}$$

în care γ reprezintă viteza relativă redusă a moleculelor din specia 2 față de moleculele din specia 1, iar $\Phi_{12}^{(k)}$ este integrala:

$$\Phi_{12}^{(k)} = \int (1 - \cos^k \varphi)\, g\, b\, db. \qquad \text{(IV, 18—23)}$$

În integrala (IV, 18—23), φ reprezintă unghiul de deviație în urma ciocnirii, g viteza relativă, iar b parametrul de ciocnire. Se observă că:

$$\Omega_{12}^{(0)}(l) = 0$$

și

$$\Omega_{12}^{(k)}(l) > 0,$$

pentru $k > 0$. Cît privește semnificația mărimilor M_1 și M_2, aceasta a fost stabilită în paragraful IV, 1.

Factorul $\Omega_1^{(k)}(l)$ se obține prin particularizarea factorului $\Omega_{12}^{(k)}(l)$ pentru ciocnirile dintre molecule similare.

19. COEFICIENTUL DE VISCOZITATE AL UNUI GAZ UNITAR

Potrivit relației (IV, 14—64), coeficientul de viscozitate al unui gaz unitar, η, poate fi exprimat cu ajutorul elementelor b_{lm} care, ținînd seama de relațiile (IV, 14—55) și (IV, 14—54), au forma generală:

$$[S_{5/2}^{l-1}(v^2)\mathcal{V}^0\mathcal{V},\ S_{5/2}^{m-1}(\mathcal{V}^2)\mathcal{V}^0\mathcal{V}].$$

Formulele (IV, 18—16) — (IV, 18—21) redau aceste elemente pentru valorile 1, 2 și 3 ale numerelor l și m, în funcție de integralele $\Omega_1^{(k)}(l)$.

Diferitele aproximații ale coeficientului de viscozitate vor fi obținute considerînd în membrul stîng al egalității (IV, 14—64) sume de unu, doi, trei, etc., termeni. Aproximația de ordinul unu a coeficientului de viscozitate $[\eta]_1$ se va putea deci calcula cu ajutorul relației:

$$[\eta]_1 = \frac{5kT}{2b_{11}}. \qquad \text{(IV, 19—1)}$$

Pentru desfășurarea în continuare a calculelor, să observăm că în cazul moleculelor asimilabile cu sfere rigide, potrivit relației (II, 1—53), se poate scrie:

$$b = \sigma_{12} \cos\varphi/2,$$

$$b\,db = -\frac{1}{4}\sigma_{12} \sin\varphi\, d\varphi, \qquad \text{(IV, 19—2)}$$

$$\Phi_{12}^{(k)} = \int_0^{\sigma_{12}} (1 - \cos^k \varphi) g b\, db \qquad \text{(IV, 19—3)}$$

sau, înlocuind produsul $b\,db$ din (IV, 19—2), rezultă:

$$\Phi_{12}^{(k)} = \frac{1}{4} g\sigma_{12}^2 \left\{ 2 - \frac{1}{k+1} [1 + (-1)^k] \right\}. \qquad \text{(IV, 19—4)}$$

Introducînd acest rezultat în (IV, 18—22), ținînd seama de relația (IV, 3—13), operînd schimbarea de variabilă $\gamma^2 = x$ și integrînd, se obține:

$$\Omega_{12}^{(k)}(l) = \frac{\pi^{1/2}}{8} \sigma_{12}^2 \left\{ 2 - \frac{1}{k+1} [1 + (-1)^k] \right\} \times \left[\frac{2kT}{(m_1 + m_2) M_1 M_2} \right]^{\frac{1}{2}} (l+1)! \qquad \text{(IV, 19—5)}$$

Prin particularizarea acestei expresii pentru $\sigma_1 = \sigma_2$ și $m_1 = m_2$, se obține:

$$\Omega_1^{(k)}(l) = \frac{\pi^{1/2}}{4} \sigma_1^2 \left\{ 2 - \frac{1}{k+1} [1 + (-1)^k] \right\} \left(\frac{kT}{m_1} \right)^{\frac{1}{2}} (l+1)! \qquad \text{(IV, 19—6)}$$

Cu aceste precizări, elementul b_{11} ce figurează în relația (IV, 19—1) poate fi calculat pe baza formulei (IV, 18—16), după cum urmează:

$$b_{11} = 4\Omega_1^{(2)}(2). \qquad \text{(IV, 19—7)}$$

Particularizarea formulei (IV, 19—6) pentru $k = l = 2$, conduce la:

$$\Omega_1^{(2)}(2) = 2\pi^{1/2}\sigma^2 \left(\frac{kT}{m} \right)^{1/2}$$

și

$$b_{11} = 8\pi^{1/2}\sigma^2 \left(\frac{kT}{m} \right)^{1/2},$$

unde indicele 1 a fost omis, întrucît ne referim la un gaz unitar. Introducînd elementul b_{11} astfel determinat în relația (IV, 19—1), se obține:

$$[\eta]_1 = \frac{5}{16} \frac{(mkT)^{\frac{1}{2}}}{\pi^{1/2}\sigma^2}. \qquad \text{(IV, 19—8)}$$

Ținînd seama de relația (IV, 14—64), aproximațiile de ordin superior ale coeficientului de viscozitate se determină cu ajutorul expresiei:

$$\frac{5}{16} \frac{(mkT)^{\frac{1}{2}}}{\pi^{1/2}\sigma^2} \left[1 + b_{11} \frac{\mathscr{B}_{12}^{(2)2}}{\mathscr{B}^{(1)}\mathscr{B}^{(2)}} + b_{11} \frac{\mathscr{B}_{13}^{(3)2}}{\mathscr{B}^{(2)}\mathscr{B}^{(3)}} + \dots, \right], \qquad \text{(IV, 19—9)}$$

reținînd în suma din paranteză numărul dorit de termeni. Pe baza formulelor (IV, 18—17) — (IV, 18—21), rezultă:

$$b_{12} = -\frac{1}{4} b_{11}, \quad b_{22} = \frac{205}{48} b_{11}, \quad b_{13} = -\frac{1}{32} b_{11},$$

$$b_{23} = -\frac{163}{128} b_{11}, \quad b_{33} = \frac{11889}{1024} b_{11}.$$

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

În mod analog se pot calcula și elementele b_{lm} pentru valori superioare ale numerelor l și m. Pentru aproximația de ordinul patru, se obține:

$$[\eta]_4 = 1{,}01600\ [\eta]_1. \qquad \text{(IV, 19—10)}$$

Diferența mică dintre această aproximație și prima aproximație arată că ne putem opri la acest termen în suma din expresia (IV, 19—9). Formulele (IV, 19—8) și (IV, 19—10) pot fi comparate cu formula:

$$\eta = \frac{nm\bar{c}l}{2} = \frac{1}{\pi} \frac{(mkT)^{\frac{1}{2}}}{\pi^{1/2}\sigma^2},$$

rezultată în urma aplicării relației (III, 5—1) pentru stabilirea semnificației cinetico-moleculare a coeficientului de viscozitate. Modelul sferelor rigide conduce deci la rezultate asemănătoare cu cele obținute pe baza aplicării teoriei elementare a fenomenelor de transport. Pentru alte modele ale interacției moleculare, legătura dintre parametrul de ciocnire și unghiul de deviație φ nu mai este dată de relația (II, 1—53), ci de formule mai complicate cum ar fi, de exemplu, relația (II, 1—48) care reflectă forma funcției de potențial $U(r)$. Fără a prezenta în continuare calculele necesare exprimării coeficientului de viscozitate în funcție de modelul interacției moleculare, ne mulțumim să subliniem doar faptul că teoria prezentată deschide perspectiva redării acestei interacții prin intermediul coeficientului de viscozitate[1]. Vom arăta în cele ce urmează că cele afirmate sînt valabile și pentru ceilalți coeficienți de transport.

20. COEFICIENTUL DE CONDUCTIBILITATE TERMICĂ AL UNUI GAZ UNITAR

Aplicarea formulei (IV, 14—52) pentru calculul coeficientului de conductibilitate termică al unui gaz unitar necesită cunoașterea elementelor $a_{lm} = [\alpha^l, \alpha^m]$. Ținînd seama de relația (IV, 14—12), acestea au forma:

$$\left[S^{(l)}_{\frac{3}{2}} (\mathcal{V}^2)\mathcal{V},\ S^{(m)}_{\frac{3}{2}} (\mathcal{V}^2)\mathcal{V} \right].$$

Formulele (IV, 18—8) — (IV, 18—13) redau aceste mărimi pentru valorile 1, 2 și 3 ale numerelor l și m, în funcție de integralele $\Omega_1^{(k)}(l)$.

Prima aproximație a coeficientului de conductibilitate termică se obține luînd în considerare numai primul termen al sumei din formula (IV, 14—52):

$$[\lambda]_1 = \frac{25}{4} c_v kT \frac{1}{a_{11}}. \qquad \text{(IV, 20—1)}$$

Aplicînd relația (IV, 18—8) și menținînd modelul sferelor rigide, obținem:

$$a_{11} = 4\Omega_1^{(2)}(2) = 8\pi^{1/2}\sigma^2 \left(\frac{kT}{m}\right)^{1/2}.$$

Introducînd acest rezultat în relația (IV, 20—1), rezultă:

$$[\lambda]_1 = \frac{25}{32} \frac{(mkT)^{1/2}}{\pi^{1/2}\sigma^2} c_v. \qquad \text{(IV, 20—2)}$$

---

[1] S. Chapman, T. G. Cowling, op. cit., p. 170.

Ținînd seama de relația (IV, 19—8), se obține:

$$[\lambda]_1 = \frac{5}{2} \quad [\eta]_1 \, c_v \,. \tag{IV, 20—3}$$

Procedînd la calculul aproximațiilor de ordin superior în modul arătat la calculul coeficienților de viscozitate, se găsește:

$$[\lambda]_4 = 1{,}02513 \, [\lambda]_1,$$

cu alte cuvinte, seria infinită din formula (IV, 14—52) poate fi redusă la primii săi patru termeni. Dat fiind că pe baza formulelor (IV, 19—1), (IV, 20—1), (IV, 18—16) și (IV, 18—8),

$$[\eta]_1 = \frac{5kT}{8\Omega_1^{(2)}(2)} \tag{IV, 20—4}$$

și

$$[\lambda]_1 = \frac{25kT}{16\Omega_1^{(2)}(2)} \, c_v, \tag{IV, 20—5}$$

urmează că relația (IV, 20—3) se verifică independent de caracterul interacției dintre corpuscule. Relația (IV, 20—3) între coeficientul de conductibilitate termică și coeficientul de viscozitate arată că ambii coeficienți de transport pot să redea tipul interacției moleculare.

21. CALCULUL COEFICIENTULUI DE DIFUZIE MUTUALĂ ȘI AL RAPORTULUI DE TERMODIFUZIE ÎNTR-UN AMESTEC BINAR DE GAZE

Elementele a_{lm} ce intervin în determinanții prin care se exprimă coeficientul de difuzie mutuală și constanta de termodifuzie [relațiile (IV, 17—25) și (IV, 17—26)], ținînd seama de relațiile (IV, 17—7) și (IV, 7—33), pot fi puse sub formele:

a) pentru $l > 0$ și $m > 0$,

$$a_{lm} = \{\boldsymbol{a}^{(l)}, \boldsymbol{a}^{(m)}\} = [\boldsymbol{a}_1^{(l)}, \boldsymbol{a}_1^{(m)}]_{12} + N_{12}[\boldsymbol{a}_1^{(l)}, \boldsymbol{a}_1^{(m)}]_1. \tag{IV, 21—1}$$

Introducînd notațiile:

$$[\boldsymbol{a}_1^{(l)}, \boldsymbol{a}_1^{(m)}]_{12} = a'_{lm},$$

$$[\boldsymbol{a}_1^{(l)}, \boldsymbol{a}_1^{(m)}]_1 = a''_{lm},$$

expresia precedentă ia forma:

$$a_{lm} = a'_{lm} + N_{12} \, a''_{lm}. \tag{IV, 21— 2}$$

În mod analog, pentru $l < 0$ și $m < 0$,

$$a_{lm} = [\boldsymbol{a}_2^{(l)}, \boldsymbol{a}_2^{(m)}]_{12} + N_{21} \, [\boldsymbol{a}_2^{(l)}, \boldsymbol{a}_2^{(m)}]_2$$

sau

$$a_{lm} = a'_{lm} + N_{21} \, a''_{lm}. \tag{IV, 21—3}$$

Pentru $l > 0 > m$,

$$a_{lm} = [\boldsymbol{a}_1^{(l)}, \boldsymbol{a}_2^{(m)}]_{12} = a_{ml}. \tag{IV, 21—4}$$

BCU IAȘI CENTRALA UNIVERSITY LIBRARY

Pe de altă parte, avînd în vedere relațiile (IV, 17—6) și ținînd seama că impulsul este un invariant sumațional de ciocnire, așa încît potrivit relației (IV, 7—28), $[\mathcal{V}, \boldsymbol{M}]_1 = 0$ și $[\mathcal{V}, \boldsymbol{M}]_2 = 0$, independent de forma funcției $\boldsymbol{M}$, rezultă pentru $m \gtrless 0$:

$$a_{0m} = [\boldsymbol{a}_1^{(0)} + \boldsymbol{a}_2^{(0)},\ \boldsymbol{a}_1^{(m)}]_{12}. \qquad \text{(IV, 21—5)}$$

Pe baza relației (IV, 7—31),

$$[m_1 \boldsymbol{V}_1 + m_2 \boldsymbol{V}_2, \boldsymbol{M}]_{12} = 0, \qquad \text{(IV, 21—6)}$$

astfel încît, ținînd seama de expresia (IV, 7—35), rezultă că:

$$m_1^{\frac{1}{2}} [\mathcal{V}_1, \boldsymbol{M}]_{12} = - m_2^{\frac{1}{2}} [\mathcal{V}_2, \boldsymbol{M}]_{12}. \qquad \text{(IV, 21—7)}$$

Introducînd acest ultim rezultat în relația (IV, 21—5), se obține:

$$a_{0m} = \frac{\rho_1 \rho_2}{\rho} \left(\frac{1}{n_1 m_1^{\frac{1}{2}}} + \frac{m_2^{\frac{1}{2}}}{n_2 m_2} \right) [\mathcal{V}_1, \boldsymbol{a}_1^{(m)}] \qquad \text{(IV, 21—8)}$$

și operînd calculele de detaliu,

$$a_{0m} = m_1^{\frac{1}{2}} [\mathcal{V}_1, \boldsymbol{a}_1^{(m)}]_{12}. \qquad \text{(IV, 21—9)}$$

Procedînd în mod analog, în cazul cînd $m \lessdot 0$, rezultă:

$$a_{0m} = - m_2^{\frac{1}{2}} [\mathcal{V}_2, \boldsymbol{a}_2^{(m)}]_{12}. \qquad \text{(IV, 21—10)}$$

Pentru $m = 0$, aplicînd același procedeu a doua oară, se obține:

$$a_{00} = m_1^{\frac{1}{2}} [\mathcal{V}_1, \boldsymbol{a}_1^{(0)} + \boldsymbol{a}_2^{(0)}]_{12}$$

sau

$$a_{00} = - (m_1^{1/2}\ m_2^{1/2})\, [\mathcal{V}_1, \mathcal{V}_2]_{12}. \qquad \text{(IV, 21—11)}$$

Ținînd seama de aceste rezultate, precum și de formulele (IV, 17—7), (IV, 18—1), (IV, 18—6) și (IV, 18—8), se ajunge la următoarele expresii pentru mărimile a_{00}, a'_{11} și a''_{11}:

$$a_{00} = 8\,(m_1 + m_2)\, M_1 M_2 \Omega_{12}^{(1)}\,(1), \qquad \text{(IV, 21—12)}$$

$$a'_{11} = 8 M_2 \left\{ \frac{5}{4} (6M_1^2 + 5M_2^2) \Omega_{12}^{(1)}\,(1) - M_2^2 [5\Omega_{12}^{(1)}\,(2) - \Omega_{12}^{(1)}(3)] + \right. \qquad \text{(IV, 21—13)}$$

$$\left. + 2 M_1 M_2 \Omega_{12}^{(2)}\,(2) \right\}.$$

$$a''_{11} = 4\Omega_1^{(2)}\,(2). \qquad \text{(IV, 21—14)}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Formulele (IV, 21—13) şi (IV, 21—14) permit calculul elementului de determinant a_{11} pe baza relaţiei (IV, 21—2). Procedînd în mod analog, rezultă:

$$a_{01} = -\,8m_1^{\frac{1}{2}}M_2^2\left[\Omega_{12}^{(1)}(2) - \frac{5}{2}\Omega_{12}^{(1)}(1)\right], \qquad \text{(IV, 21—15)}$$

$$a_{0-1} = 8m_2^{\frac{1}{2}}M_1^2\left[\Omega_{12}^{(1)}(2) - \frac{5}{2}\Omega_{12}^{(1)}(1)\right], \qquad \text{(IV, 21—16)}$$

$$a_{1-1} = -\,8(M_1M_2)^{\frac{3}{2}}\left\{\frac{55}{4}\Omega_{12}^{(1)}(1) - [5\Omega_{12}^{(1)}(2) - \Omega_{12}^{(1)}(3)] - 2\Omega_{12}^{(2)}(2)\right\}, \qquad \text{(IV, 21—17)}$$

ultimele două formule fiind stabilite pe baza relaţiei (IV, 21—3). Pentru simplificarea calculelor să introducem notaţiile:

$$K = \frac{\Omega_{12}^{(2)}(2)}{5\Omega_{12}^{(1)}(1)}, \qquad \text{(IV, 21—18)}$$

$$L = \frac{5\Omega_{12}^{(1)}(2) - \Omega_{12}^{(1)}(3)}{5\Omega_{12}^{(1)}(1)}, \qquad \text{(IV, 21—19)}$$

$$M = \frac{2\Omega_{12}^{(1)}(2)}{5\Omega_{12}^{(1)}(1)}, \qquad \text{(IV, 21—20)}$$

$$Q = \frac{kT}{8M_1M_2\Omega_{12}^{(1)}(1)}. \qquad \text{(IV, 21—21)}$$

Cu aceste notaţii, cîteva din elementele de determinant a_{lm} devin:

$$a_{00} = \frac{(m_1 + m_2)kT}{Q}, \qquad \text{(IV, 21—22)}$$

$$a_{01} = -\,\frac{5\,(M-1)(m_1+m_2)^{\frac{1}{2}}M_1kT}{2M_1^{\frac{1}{2}}Q}, \qquad \text{(IV, 21—23)}$$

$$a_{0-1} = \frac{5(M-1)\,(m_1+m_2)^{\frac{1}{2}}M_1kT}{2M_2^{\frac{1}{2}}Q}, \qquad \text{(IV, 21—24)}$$

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$a_{1-1} = -\frac{5(M_1M_2)^{\frac{1}{2}}kT\left(\frac{11}{4} - L - 2K\right)}{Q}, \qquad \text{(IV, 21—25)}$$

$$a'_{11} = \frac{5kT\left[\frac{1}{4}(6M_1^2 + 5M_2^2) - M_2^2L + 2M_1M_2K\right]}{M_1Q}. \qquad \text{(IV, 21—26)}$$

Prima aproximație a coeficientului de difuzie mutuală $[D_{12}]_1$ se află din relația (IV, 17—25) pentru $p = 0$, și are forma:

$$[D_{12}]_1 = \frac{3kT}{2na_{00}} \qquad \text{(IV, 21—27)}$$

sau, ținînd seama de relația (IV, 21—22),

$$[D_{12}]_1 = \frac{3Q}{2n(m_1 + m_2)}. \qquad \text{(IV, 21—28)}$$

Asimilînd moleculele din amestecul gazos cu sfere rigide și, ca atare, utilizînd în calculul mărimii Q, potrivit relației (IV, 21—21), expresia rezultată prin particularizarea relației (IV, 19—5), pentru $k = l = 1$, se obține:

$$Q = \left[\frac{2kT(m_1 + m_2)}{\pi M_1M_2}\right]^{\frac{1}{2}} \frac{1}{8\sigma_{12}^2}, \qquad \text{(IV, 21—29)}$$

în care, potrivit relațiilor (IV, 1—13),

$$M_1 = \frac{m_1}{m_1 + m_2},$$

$$M_2 = \frac{m_2}{m_1 + m_2}.$$

Ținînd seama de relația (IV, 21—29), prima aproximație a coeficientului de difuzie (IV, 21—28) ia forma:

$$[D_{12}]_1 = \frac{3}{32(n_1 + n_2)\sigma_{12}^2}\left[\frac{8kT}{\pi}\left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}\right)\right]^{\frac{1}{2}}. \qquad \text{(IV, 21—30)}$$

Formula (IV, 21—30) poate fi comparată cu formula lui Maxwell și Stefan (III, 8—17), diferența dintre acestea constînd doar în valorile, relativ apropiate, ale factorilor numerici. Aproximațiile de ordin superior ale coeficientului de difuzie mutuală D_{12} se obțin din relația (IV, 17—25) pentru valorile lui p mai mari decît zero.

Ca și în cazul celorlalți coeficienți de transport, luarea în considerare a altor modele de interacție (diferite de modelul sferelor rigide), permite redarea acesteia prin intermediul coeficientului de difuzie mutuală.

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

În ce privește prima aproximație a raportului de termodifuzie, aceasta rezultă din relația (IV, 17—26) pentru $p = 1$. Se obține în acest fel:

$$[k_T]_1 = \frac{5}{2} \frac{N_1 m_1^{-\frac{1}{2}} (a_{01}a_{-1-1} - a_{0-1}a_{1-1}) + N_2 m_2^{-\frac{1}{2}} (a_{0-1}a_{11} - a_{01}a_{1-1})}{a_{11}a_{-1-1} - a_{1-1}^2},$$

în care coeficienții a_{lm} pot fi evaluați cu ajutorul relațiilor (IV, 21—22) — (IV, 21—26) la care se adaugă o formulă similară pentru a_{-1-1}. Nu vom reda în cele ce urmează calculele de detaliu, acestea fiind laborioase și neaducînd elemente noi din punct de vedere principial. Recomandăm cititorului interesat în această problemă lucrarea lui Chapman și Cowling[1].

22. APRECIERI CRITICE ALE REZULTATELOR OBȚINUTE. DIRECȚII DE PERFECȚIONARE A TEORIEI

Elaborată de către Chapman și Enskog, și bazată pe rezolvarea aproximativă a ecuației lui Boltzmann, teoria cinetică prezentată a permis stabilirea semnificațiilor cinetico-moleculare ale coeficienților de transport. Spre deosebire de teoria elementară prezentată în capitolul III, teoria riguroasă redă și fenomenele de transport cuplate. Într-adevăr, după cum s-a arătat în paragrafele anterioare, transportul de masă poate fi generat de un gradient de concentrație, precum și de un gradient de temperatură. Cu alte cuvinte, fenomenul de termodifuzie a rezultat în mod natural ca o consecință firească a teoriei. Pe baza relațiilor de reciprocitate, se poate arăta că între efectul Dufour ce constă dintr-un transfer de energie cinetică moleculară generat de un gradient de concentrație, și termodifuzie, există o strînsă legătură[2], deci teoria lui Chapman și Enskog prevede și acest fenomen.

Să examinăm în continuare cîteva din limitele teoriei prezentate, precum și direcțiile de cercetare pe care aceasta le-a generat.

— Teoria redă doar comportarea gazelor diluate. Într-adevăr, ecuația lui Boltzmann a fost stabilită luînd în considerare numai ciocnirile binare dintre molecule. Neglijarea ciocnirilor triple care au loc în gazele mai dense afectează rezultatele obținute în urma soluționării ecuației lui Boltzmann.

— După cum s-a arătat, teoria lui Chapman și Enskog se bazează pe mecanica clasică, limitînd în felul acesta valabilitatea rezultatelor la temperaturi ridicate, unde efectele cuantice sînt neglijabile.

— Utilizînd prima aproximație a funcției de distribuție și în ipoteza că gradienții mărimilor de transport au valori mici, se arată că fluxurile moleculare sînt proporționale cu primele derivate ale densității, vitezei și temperaturii. Ecuațiile de schimb corespunzătoare acestei aproximații, ce redau variația temporală a densității, vitezei și temperaturii, sînt cunoscute ca ecuațiile Navier-Stokes. Luarea în considerare a unor aproximații de ordin superior conduce la ecuații de schimb, în care figurează termeni ce conțin derivate de ordin superior, precum și derivate de ordinul unu ridicate la diferite puteri. A doua aproximație a funcției de distribuție conduce la ecuațiile de schimb ale lui Burnett. Procedee teoretice mai avansate, elaborate după apariția teoriei lui Chapman și Enskog, au confirmat valabilitatea ecuațiilor lui Navier-Stokes, dar au infirmat valabilitatea ecuațiilor lui Burnett.

— Teoria lui Chapman și Enskog nu se aplică în domeniul Knudsen, caracterizat prin efecte importante de liber parcurs mijlociu.

— Fiind stabilită pentru gaze constituite din molecule fără grade de libertate interne, teoria lui Chapman și Enskog se limitează riguros la descrierea proprietăților gazelor monoatomice. Ciocnirile dintre moleculele acestor gaze, după cum s-a arătat, sînt elastice. În urma ciocnirilor dintre molecule poliatomice, care sînt ciocniri neelastice, energia cinetică de translație nu se conservă. Dacă viscozitatea și difuzia nu sînt influențate de aceste efecte de structură internă, fenomenul de conductibilitate termică este sensibil la caracterul elastic sau neelastic al ciocnirii.

---

[1] S. Chapman, T.G. Cowling, op. cit., p. 167.
[2] L. Onsager, *Annals. N.Y. Acad. Sci.*, 46, 241 (1945).

Date fiind cele arătate, nu lipsesc din literatură încercările de perfecționare a teoriei. Astfel efectele cuantice au putut fi redate pe baza unei ecuații Boltzmann cuanto-mecanică ce rezultă din ecuațiile B B G K Y[1]), (Bogoliubov[2]), Born și Green[3]), Kirkwood[4]), Yvon[5])). Ecuația cuanto-mecanică a lui Boltzmann a fost generalizată de către Wang-Chang[6]) și colaboratorii, la gazele constituite din molecule cu structură internă. Menționăm în final încercările de lărgire a teoriei pentru a putea cuprinde și comportarea gazelor la presiuni mai ridicate. Luarea în considerare a acestor efecte de densitate se datorește lui Born și Green[3]), Snider și Curtiss[7]) și Hoffman și Curtiss[8]).

---

[1]) D. K. Hoffman, J. J. Mueller, C. F. Curtiss, *J. Chem. Phys.*, **43**, 2878 (1965

[2]) N. N. Bogoliubov, *J. Phys.*, (*URSS*), **10**, 265 (1946).

[3]) M. Born, H. S. Green, *Proc. Roy. Soc.*, **A 188**, 10 (1946); **A 190**, 455 (1947); **A 191**, 168 (1947).

[4]) J. S. Kirkwood, *J. Chem. Phys.*, **14**, 180 (1946).

[5]) J. Yvon, „Actualités scientifiques et industrielles", după C. F. Curtiss, în op. cit., p. 77.

[6]) C. S. Wang-Chang, G. Uhlenbeck, J. de Boer, „Studies in Statistical Mechanics", vol. II, New York, 1964, după C. F. Curtiss în op. cit., p. 77.

[7]) R. F. Snider, C. F. Curtiss, *Phys. Fluids*, **1**, 122 (1958).

[8]) D. K. Hoffman, C. F. Curtiss, *Phys. Fluids*, **7**, 1887 (1964); **8**, 667, 890 (1965).

BCU Cluj / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Secțiunea a II-a

ELEMENTE DE MECANICĂ STATISTICĂ

Am arătat mai înainte că pentru a raporta proprietățile fizice și chimice ale corpurilor macroscopice la structura corpusculară a materiei dispunem de două procedee : metoda cinetică și metoda statistică. În capitolele I—IV a fost aplicată metoda cinetică. În cîteva din capitolele care urmează vor fi prezentate cîteva aspecte din mecanica statistică și cîteva aplicații ale acestei metode.

Metoda statistică este metoda prin care proprietățile macroscopice ale corpurilor și sistemelor de corpuri pot fi calculate din proprietățile și starea de mișcare a corpusculelor componente (molecule, ioni...). Proprietățile sistemelor macroscopice — volum V, presiune P, temperatură T, energie E, capacități calorifice — sînt numite *mărimi de stare* sau mărimi termodinamice, din cauza importanței deosebite de care se bucură în termodinamică. Între acestea există relații determinate, de forma $P = F(V,T)$ numite *ecuații de stare*, precum și *ecuații termodinamice* ca $\mathrm{d}S = \frac{C_p}{T}\mathrm{d}T$ ... (S fiind entropia iar C_p capacitatea calorifică molecular la presiune constantă).

Mărimile și funcțiile de stare pot fi determinate experimental. Mecanica statistică are ca obiect precizarea semnificării moleculare a acestora și evaluarea lor din proprietățile particulelor constituente și din forțele care se exercită între acestea. Deducerea consecventă a mărimilor și ecuațiilor termodinamice din datele și mărimile moleculare formează obiectul unei ramuri majore a mecanicii statistice, numită *Termodinamica statistică*. În cele ce urmează accentul va fi pus îndeosebi pe explicarea mecanico-statistică a mărimilor și ecuațiilor de stare.

Mecanica statistică poate fi împărțită în două principale ramuri. Prima tratează despre proprietățile și legile sistemelor în echilibru. Este ramura tradițională din mecanica statistică căreia îi acordăm un spațiu privilegiat în cele ce urmează. Cealaltă ramură — *Mecanica statistică a proceselor ireversibile* — dependente de timp — cum sînt fenomenele de transport, procesele chimice—nu este atît de dezvoltată ca *Mecanica statistică a stărilor de echilibru* dar se găsește în plin avînt.

Mecanica statistică se bazează pe două importante domenii din fizică : mecanica clasică și mecanica cuantică, de unde și subîmpărțirea în mecanică statistică clasică și mecanică statistică cuantică. Prezentarea acesteia din urmă este facilitată de cunoașterea mecanicii statistice clasice. Această ordine va fi păstrată în expunerea de față.

Cunoştinţele de mecanică cuantică din primul volum[1] sînt suficiente pentru a uşura urmărirea părţilor de mecanică statistică cuantică. Elementele de mecanică clasică care intervin în mecanica statistică clasică sînt recapitulate pe scurt în apendice[2]. Tot în apendice[3] sînt redate şi cîteva elemente din calculul probabilităţilor. Funcţiile termodinamice la care se fac unele referiri în text sînt dintre cele mai cunoscute din fizică.

Ţinînd seama atît de dezvoltarea istorică cît şi de cerinţe didactice, vom începe mecanica statistică cu studiul sistemelor de particule independente. Distribuţia lui Maxwell şi Boltzmann va putea fi dedusă, astfel, pe o cale mai simplă. Ulterior, mecanica statistică va fi abordată şi prin metoda ansamblelor.

---

[1] Vol. I, 1 p. 245—359.
[2] Apendice VIII.
[3] Apendice IX.

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Capitolul V

STATISTICA PARTICULELOR INDEPENDENTE

Spaţiul fazelor este noţiunea care intervine frecvent în calculele din mecanica statistică şi din aplicaţiile sale. De aceea vom începe acest capitol cu precizarea acestei noţiuni.

1. SPAŢIUL FAZELOR. CONCEPTUL DE DISTRIBUŢIE

Pentru a caracteriza starea dinamică microfizică a unui sistem de particule se introduc hiperspaţii, cu un număr convenabil de dimensiuni, cu scopul de a concentra informaţiile necesare privitoare la starea sistemului. Să considerăm, spre exemplu, un mol dintr-un gaz, lichid sau solid, format din N particule (atomi, molecule, ioni,...), avînd fiecare f grade de libertate. Pentru a specifica poziţia unei particule, sînt necesare f coordonate. O particulă este astfel reprezentată printr-un punct în acest spaţiu f-dimensional, numit *spaţiu de configuraţie moleculară*. Cele N particule sînt reprezentate prin N puncte, poziţia fiecăruia fiind specificată prin coordonatele $q_1, q_2, \ldots q_f$. Într-un gaz format din molecule monoatomice, particulelor le revin numai 3 grade de libertate, care corespund mişcării lor de translaţie. În acest caz $f = 3$, şi spaţiul de configuraţie moleculară se reduce la spaţiul tridimensional, în care poziţia fiecărei molecule i este determinată prin coordonatele rectangulare x_i, y_i, z_i sau prin vectorul de poziţie $\boldsymbol{r}_i$. Configuraţia întregului sistem este dată de coordonatele $x_1, y_1, z_1, \ldots x_N, y_N, z_N$ sau de vectorii de poziţie $\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2, \ldots \boldsymbol{r}_N$. Este modul obişnuit de a figura un gaz în spaţiul tridimensional.

Uneori este preferabil să se raporteze sistemul de N particule la un hiperspaţiu fN-imensional, cu fN axe mutual ortogonale. În acest *spaţiu de configuraţie a gazului*, configuraţia întregului sistem este reprezentată printr-un singur punct. Într-un gaz constituit din molecule monoatomice, $f = 3$, spaţiul de configuraţie a gazului are $3N$ dimensiuni iar configuraţia sistemului poate fi reprezentată printr-un vector $\boldsymbol{r}$ cu $3N$ componente.

Tot astfel, momentul unei particule poate fi reprezentat, în general, printr-un punct în spaţiul f dimensional numit *spaţiul momentelor moleculare* care pentru un gaz format din molecule monoatomice se reduce din nou la spaţiul tridimensional. Putem considera, în acelaşi fel, un *spaţiu* fN-dimensional al *momentelor gazului*. Pentru un gaz cu molecule monoatomice, componentele $\boldsymbol{p}_1, \boldsymbol{p}_2 \ldots \boldsymbol{p}_N$ ale unui vector $\boldsymbol{p}$ specifică cele trei componente ale momentului liniar pentru fiecare din cele N particule.

Pentru cunoaşterea completă a stării dinamice a unui sistem trebuie cunoscută totalitatea atît a coordonatelor cît şi a momentelor particu-

lelor constituente. În acest scop se recurge la o combinație a spațiului de configurație și a spațiului momentelor. Spațiul rezultat este numit *spațiu fazic* sau *spațiul fazelor*. Astfel, combinînd spațiul de configurație moleculară cu spațiul momentelor moleculare, rezultă, în general, spațiul $2f$-dimensional numit *spațiu fazic molecular* sau spațiu μ(μ, de la moleculă). Pentru sisteme ale căror particule au numai 3 grade de libertate, $f = 3$ și spațiul μ se reduce la un spațiu hexadimensional. Un punct din acest spațiu redă atît poziția cît și momentul unei molecule. Starea dinamică a celor N particule este reprezentată prin N puncte în spațiul fazic molecular. Cu timpul, punctele figurative își schimbă poziția, mișcîndu-se după legile mecanicii clasice.

Spațiul fazic al gazului, numit curent spațiu γ (γ, de la gaz), rezultă din combinarea spațiului de configurație a gazului cu spațiul corespunzător al momentelor. Este un spațiu $2fN$-dimensional în care starea dinamică completă a sistemului este reprezentată printr-un singur punct. Mișcarea acestui punct figurativ poate fi redată de legile lui Newton sau de ecuațiile lui Hamilton.

Pentru particule identice se poate ușor stabili o conexiune între spațiul μ și spațiul γ. Într-adevăr, starea dinamică a sistemului de N particule este reprezentată printr-un punct în spațiul γ și printr-o mulțime de N puncte în spațiul μ. Dacă particulele sînt identice, configurația celor N puncte nu se schimbă la interschimbarea a două molecule, pe cînd punctul figurativ își schimbă poziția în spațiul γ. Există $N!$ aranjamente diferite ale particulelor care corespund la aceeași distribuție de puncte în spațiul μ. Cum fiecare aranjament este reprezentat printr-un punct diferit în spațiul γ, urmează că $N!$ puncte diferite din spațiul γ corespund mulțimii celor N puncte din spațiul μ.

Elementul de volum în spațiul fazic μ, pentru un gaz perfect format din molecule monoatomice sau din molecule poliatomice prevăzute numai cu mișcări de translație este $dx\,dy\,dz\,dp_x\,dp_y,\,dp_z$, p_x, p_y, p_z fiind componentele momentului liniar după cele trei axe: x, y, z. În spațiul fazic γ, elementul de volum este $dp_1\,dp_2 \ldots dp_f,\,dq_1\,dq_2 \ldots dq_f$. Pentru simplificare, se reprezintă curent prin $d\boldsymbol{p}d\boldsymbol{q}$.

Conceptul de distribuție și funcție de distribuție se întîlnesc de asemenea frecvent în mecanica statistică. Pentru prezentarea lor să considerăm un sistem format din N particule independente, fiecare avînd f grade de libertate în spațiul μ. Să împărțim spațiul fazelor μ în celule (volume elementare) suficient de mici pentru ca moleculele cărora le revine o celulă i să aibă aceeași energie ε_i. Dacă g_i este numărul stărilor moleculelor din celula i, atunci g_i reprezintă gradul de degenerare al nivelului ε_i de energie. Fie $N_1, N_2 \ldots N_i \ldots$ numărul de particule din celulele $1, 2 \ldots i, \ldots$ în care fiecărei particule îi revine energia $\varepsilon_1, \varepsilon_2 \ldots \varepsilon_i \ldots$ cu grad de degenerare $g_1, g_2 \ldots, g_i \ldots$ Setul de numere $N_1, N_2, \ldots N_i \ldots$ care specifică numărul particulelor din fiecare celulă din spațiul fazelor constituie o *distribuție*. Definiția poate fi desfășurată sub forma tabloului:

nivelele de energie	$\varepsilon_1, \varepsilon_2, \ldots \varepsilon_i \ldots$
gradele de degenerare	$g_1, g_2, \ldots g_i \ldots$
numărul de particule	$N_1, N_2, \ldots N_i \ldots$

Considerînd sisteme izolate în care energia E păstrează o valoare constantă iar numărul total al particulelor N fiind fix, distribuția trebuie

să satisfacă condiţiile respective:

$$\Sigma N_i = N, \qquad (V, 1-1)$$

$$\Sigma N_i \varepsilon_i = E. \qquad (V, 1-2)$$

Dependenţa dintre numărul de particule N_i şi energia ε_i care revine unei particule din celula i este exprimată printr-o *funcţie de distribuţie.*

2. FUNCŢIA DE DISTRIBUŢIE A LUI MAXWELL ŞI BOLTZMANN

Distribuţia lui Boltzmann este o distribuţie de echilibru a N particule discernabile, din care N_1 au fiecare energia ε_1 şi degenerarea $g_1, \ldots N_i$, energia ε_i şi degenerare $g_i \ldots$ O asemenea distribuţie formează o stare microfizică a sistemului sau un *complexion.* O stare macrofizică a acestuia poate fi realizată, în general, prin mai multe stări microfizice, compatibile cu valoarea E a energiei şi care îndeplinesc condiţiile (V, 1—1) şi (V, 1—2). Dacă degenerările g_i ar fi egale cu unitatea, numărul stărilor microfizice W ar fi egal cu numărul permutărilor dintre punctele figurative din diferitele celule, adică [1]:

$$W = \frac{N!}{N_1!N_2!\ldots} = \frac{N!}{\Pi N_i!}, \qquad (V, 2-1)$$

N fiind numărul total al celulelor. Mărimea W astfel definită reprezintă *probabilitatea de stare* sau probabilitatea termodinamică a stării macrofizice considerate.

Degenerarea măreşte însă numărul modurilor de realizare a sistemului macrofizic[2]. În adevăr, o particulă din celula i poate fi repartizată în g_i moduri între cele g_i stări şi la fel o a doua particulă. Ambele particule pot fi repartizate concomitent în g_i^2 stări. Deci cele N_i particule, din celula i, care au aceeaşi energie ε_i şi aceeaşi degenerare g_i vor putea fi repartizate în $g_i^{N_i}$ moduri, iar relaţia (V, 2—1) devine:

$$W = \frac{N!}{N_1!N_2!\ldots} g_1^{N_1} g_2^{N_2} \cdots g_i^{N_i} \cdots = N! \Pi \frac{g_i^{N_i}}{N_i!}. \qquad (V, 2-2)$$

La echilibru, probabilitatea de stare W ia valoarea maximă şi la fel logaritmul său:

$$\ln W = \ln N! + \sum (N_i \ln g_i - \ln N_i!). \qquad (V, 2-3)$$

Prin urmare, la echilibru $\delta \ln W = 0$. Deoarece atît N cît şi N_i sînt numere mari, se poate aplica aproximaţia lui Stirling[3], cînd:

$$\ln W = N \ln N - N + \sum_i (N_i \ln g_i - N_i \ln N_i + N_i) \qquad (V, 2-4)$$

---

[1] Apendice IX, ec. (3—4).
[2] Apendice IX, ec. (3—5).
[3] Apendice IX, ec. (4—5).

sau :

$$\ln W = N \ln N + \sum_i (N_i \ln g_i - N_i \ln N_i).$$

Condiția de maxim a funcției ln W devine :

$$\delta \ln W = \sum_i (\ln N_i - \ln g_i + 1)\, \delta N_i = 0. \qquad (V,\ 2-5)$$

La aceasta se adaugă condițiile care decurg din (V, 1—1) și (V, 1—2) :

$$\delta N = \sum_i \delta N_i = 0, \qquad (V,\ 2-6)$$

$$\delta E = \sum_i \varepsilon_i \delta N_i = 0. \qquad (V, 2-7)$$

Pentru determinarea funcției corespunzătoare de distribuție, vom considera ecuațiile (V, 2—5)—(V, 2—7) și vom aplica metoda multiplicatorilor lui Lagrange. În acest scop vom înmulți ecuația (V, 2—6) cu α—1, ecuația (V,2—7) cu β și vom aduna rezultatele la ecuația (V,2—5). Rezultă astfel :

$$\sum_i (\ln N_i - \ln g_i + \alpha + \beta \varepsilon_i) \delta N_i = 0. \qquad (V,\ 2-8)$$

Cum δN_i este diferit de zero, relația (V,2—8) este satisfăcută dacă parantezele sînt nule, adică :

$$\ln N_i - \ln g_i + \alpha + \beta\ \varepsilon_i = 0, \qquad (V,\ 2-9)$$

pentru toate valorile lui i. Rezolvînd în raport cu N_i, se obține :

$$N_i = g_i e^{-(\alpha+\beta\varepsilon_i)}. \qquad (V,\ 2-10)$$

Constanta α poate fi determinată din condiția :

$$\sum N_i = e^{-\alpha} \sum g_i e^{-\beta\varepsilon_i} = N,$$

de unde :

$$e^{-\alpha} = \frac{N}{\sum g_i e^{-\beta\varepsilon_i}}. \qquad (V,\ 2-11)$$

Introducînd acest rezultat în (V, 2—10) se obține expresia :

$$N_i = N \frac{g_i e^{-\beta\varepsilon_i}}{\sum g_i e^{-\beta\varepsilon_i}}. \qquad (V,\ 2-12)$$

Pentru determinarea constantei β se poate pleca de la ecuația (V, 1—2) și se va ține seama că pentru un gaz perfect, format din molecule

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

monoatomice:

$$E = 3N\frac{kT}{2}, \qquad \text{(V, 2—13)}$$

iar $g_i = 1$. Din (V, 1—2), (V, 2—12) și (V, 2—13) rezultă:

$$3\frac{kT}{2} = \frac{\sum \varepsilon_i e^{-\beta\varepsilon_i}}{\sum e^{-\beta\varepsilon_i}}.$$

Lăsînd la o parte indicele, înmulțind numărătorul și numitorul fracției cu elementul de volum din spațiul fazelor și înlocuind sumele prin integrale, iar energia ε prin expresia sa $\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m}$ în funcție de momentele liniare se obține:

$$3\frac{kT}{2} = \frac{\int_V \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m} e^{-\beta\frac{p_x^2+p_y^2+p_z^2}{2m}} dV\, dp_x dp_y dp_z}{\int_V \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta\frac{p_x^2+p_y^2+p_z^2}{2m}} dV dp_x dp_y dp_z}$$

$$= \frac{1}{2m} \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) e^{-\beta\frac{p_x^2+p_y^2+p_z^2}{2m}} dp_x\, dp_y\, dp_z}{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta\frac{p_x^2+p_y^2+p_z^2}{2m}} dp_x\, dp_y\, dp_z}. \qquad \text{(V, 2—14)}$$

Efectuînd calculele găsim:

$$\beta = \frac{1}{k\,T}, \qquad \text{(V, 2—15)}$$

iar (V, 2—12) devine:

$$N_i = N\frac{g_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}}{\sum g_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}}. \qquad \text{(V, 2—16)}$$

Această expresie constituie *funcția sau legea de distribuție a lui Maxwell și Boltzmann*. Este una dintre cele mai importante ecuații din științele fizice iar factorul lui Boltzmann $e^{-\varepsilon/kT}$ intervine frecvent în numeroase probleme de fizică și chimie fizică.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Expresia $\Sigma g_i e^{-\varepsilon_i/kT}$ se numeşte *sumă de stare* sau *funcţie de partiţie*; se notează cu Z sau F:

$$Z = \Sigma g_i e^{-\varepsilon_i/kT}. \qquad (V, 2-17)$$

Este de asemenea o mărime importantă. Aşa cum vom arăta în paginile următoare, ecuaţiile de stare şi funcţiile principale termodinamice pot fi exprimate cu ajutorul sumei de stare Z.

3. ENTROPIE ŞI PROBABILITATE

În termodinamică, entropia S se defineşte prin relaţia:

$$dS \geqslant \frac{dQ}{T}, \qquad (V, 3-1)$$

în care dQ reprezintă cantitatea foarte mică de căldură dată unui corp sau sistem de corpuri. Semnul egalităţii caracterizează procesele *reversibile* iar inegalitatea, procesele *ireversibile*. Din combinarea principiului întîi şi al doilea din termodinamică se obţine inegalitatea:

$$TdS \geqslant dE + PdV, \qquad (V, 3-2)$$

în care dE este variaţia energiei totale a sistemului, iar dV a volumului acestuia; P reprezintă presiunea. Sistemele izolate evoluează la energie totală constantă şi la volum constant. În aceste condiţii:

$$TdS \geqslant 0. \qquad (V, 3-3)$$

Procesele fizice şi chimice spontane fiind ireversibile, rezultă din această relaţie că variaţia entropiei care însoţeşte un proces elementar este pozitivă şi deci entropia creşte. La echilibru, transformările elementare ale sistemului în jurul echilibrului devin reversibile şi variaţia elementară a entropiei se anulează: entropia ajunge la valoarea sa maximă.

Din aceste consideraţii rezultă că între entropie şi probabilitate de stare există o izbitoare asemănare: ambele mărimi cresc odată cu evoluţia spontană a sistemului de particule iar pentru starea de echilibru a acestuia, ele ajung la valorile maxime. Între entropie şi probabilitatea de stare trebuie să existe deci o strînsă corelaţie.

Deşi această corelaţie nu poate fi dedusă din principii generale, se poate arăta prin analogie că o anumită funcţie de probabilitate are proprietăţile entropiei şi poate fi identificată astfel cu entropia. Valabilitatea unei asemenea identificări este justificată a posteriori prin concordanţa dintre valorile experimentale ale entropiei şi cele calculate cu ajutorul funcţiei de probabilitate prezumată.

Funcţia de probabilitate a entropiei poate fi pusă, în general, sub forma:

$$S = f(W). \qquad (V, 3-4)$$

Pentru determinarea funcției f să considerăm două sisteme separate ale căror entropii sînt S_1, S_2. Potrivit ecuației precedente

$$S_1 = f(W_1), \quad S_2 = f(W_2), \qquad \text{(V, 3—5)}$$

W_1 și W_2 fiind probabilitățile de stare corespunzătoare.
Din termodinamică se știe că entropia S a sistemul combinat este egală cu suma $S_1 + S_2$:

$$S = S_1 + S_2. \qquad \text{(V, 3—6)}$$

Cum sistemele sînt independente, probabilitatea totală este egală cu produsul celor două probabilități:

$$W_1 W_2. \qquad \text{(V, 3—7)}$$

Astfel:

$$S_1 + S_2 = f(W_1 W_2). \qquad \text{(V, 3—8)}$$

Singura relație funcțională care poate exista între S și W și satisface ecuația (V, 3—8) este de forma:

$$S = k' \ln W + C, \qquad \text{(V, 3—9)}$$

k' și C fiind constante. Cum la zero absolut $W = 1$, principiul al treilea din termodinamică ne arată că $C = 0$. Pentru determinarea constantei k' să reluăm expresia probabilității de stare (V, 2—2), în care să introducem numărul N_i din (V, 2—16). Formînd expresia entropiei obținem:

$$S = k' \ln W = k' [\ln N! + \Sigma (N_i \ln g_i - \ln N_i!)] \qquad \text{(V, 3—10)}$$

și utilizînd aproximația lui Stirling:

$$S = k' [N \ln N - N + \sum_i (N_i \ln g_i - N_i \ln N_i + N_i)] =$$

$$= k' [N \ln N + \sum_i (N_i \ln g_i - N_i \ln N_i)] = k' \{N \ln N + \sum_i [N_i \ln g_i - N_i (\ln N +$$

$$+ \ln g_i - \frac{\varepsilon_i}{kT} - \ln \sum_i g_i e^{-\varepsilon_i / kT})]\} = k' \left[\sum_i N_i \ln \sum_i g_i e^{-\varepsilon_i / kT} + \frac{N_i \varepsilon}{kT} \right] =$$

$$= k' \left[N \ln \sum_i g_i e^{-\varepsilon_i / kT} + \frac{E}{kT} \right], \qquad \text{(V, 3—11)}$$

deoarece $\sum_i N_i \varepsilon_i = E$. Derivînd, în raport cu E, rezultă:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_V = \frac{k'}{kT}. \qquad \text{(V, 3—12)}$$

În termodinamică se găsește însă relația:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_V = \frac{1}{T}. \qquad \text{(V, 3—13)}$$

Constanta k' este deci egală cu constanta lui Boltzmann k și din (V, 3—9) rezultă:

$$S = k \ln W. \qquad \text{(V, 3—14)}$$

Este faimoasa ecuație a lui Boltzmann care întinde o punte între termodinamică și mecanica statistică. Ea reprezintă cea mai mare creație științifică a lui Boltzmann și este înscrisă pe bustul de la mormîntul său, care se află în cimitirul din Viena[1].

4. PRINCIPIUL ECHIPARTIȚIEI ENERGIEI

Să considerăm un sistem format din N particule libere, a căror energie este reprezentată prin suma a f termeni pătratici:

$$\varepsilon = \alpha_1 x_1^2 + \alpha_2 x_2^2 + \ldots + \alpha_f x_f^2, \qquad \text{(V, 4—1)}$$

în care $x_1, x_2 \ldots x_f$ sînt coordonate de poziție (în termenii care reprezintă energie potențială) sau coordonate ale momentelor liniare (în termenii care reprezintă energie cinetică) iar $\alpha_1, \alpha_2 \ldots \alpha_f$ sînt constante.

Pentru funcțiile omogene de forma (V, 4—1) este valabilă teorema lui Euler:

$$x_1 \frac{\partial \varepsilon}{\partial x_1} + x_2 \frac{\partial \varepsilon}{\partial x_2} + \ldots + x_f \frac{\partial \varepsilon}{\partial x_f} = 2\varepsilon. \qquad \text{(V, 4—2)}$$

Utilizînd funcția de distribuție a lui Maxwell și Boltzmann, putem scrie pentru energia sistemului:

$$E = \sum N_i \varepsilon_i = N \frac{\sum \varepsilon_i e^{-\varepsilon_i/kT}}{\sum e^{-\varepsilon_i/kT}} \qquad \text{(V, 4—3)}$$

sau, înlocuind sumele prin integrale:

$$E = N \frac{\iint \cdots \int \varepsilon e^{-\varepsilon/kT} dx_1 dx_2 \ldots dx_f}{\iint \cdots \int e^{-\varepsilon/kT} dx_1 dx_2 \ldots dx_f}. \qquad \text{(V, 4—4)}$$

---

[1] E. Broda, „Ludwig Boltzmann. Mensch. Physiker. Philosoph.", Wien, 1955, p. 28.

Ţinînd seama de teorema lui Euler, rezultă:

$$\iint\cdots\int \varepsilon e^{-\varepsilon/kT}\,dx_1\,dx_2\ldots dx_f=\frac{1}{2}\left[\iint\cdots\int x_1\frac{\partial\varepsilon}{\partial x_1}e^{-\varepsilon/kT}dx_1\,dx_2\ldots dx_f+\right.$$

$$\left.+\iint\cdots\int x_2\frac{\partial\varepsilon}{\partial x_2}e^{-\varepsilon/kT}dx_1\,dx_2\ldots dx_f+\ldots+\iint\cdots\int x_f\frac{\partial\varepsilon}{\partial x_f}dx_1\,dx_2\ldots dx_f\right]. \quad (V,\ 4-5)$$

Prima din integralele din dreapta egalităţii poate fi scrisă succesiv sub formele:

$$\iint\cdots\int x_1\frac{\partial\varepsilon}{\partial x_1}e^{-\varepsilon/kT}dx_1\,dx_2\ldots dx_f=\iint\cdots\int x_1e^{-\varepsilon/kT}\frac{\partial\varepsilon}{\partial x_1}dx_1\,dx_2\ldots dx_f=$$

$$=\int x_1e^{-\varepsilon/kT}d\varepsilon\int\cdots\int dx_2\ldots dx_f. \quad (V,\ 4-6)$$

Procedînd la integrarea prin părţi a integralei în ε, se obţine:

$$\int x_1e^{-\varepsilon/kT}d\varepsilon=-kT\,x_1e^{-\varepsilon/kT}\Big|_{-\infty}^{+\infty}+kT\int e^{-\varepsilon/kT}dx_1.$$

Primul termen din rezultat este nul fiindcă ε depinde de x_1^2 şi exponenţiala tinde mai repede spre zero decît x_1 spre infinit. Deci:

$$\int x_1e^{-\varepsilon/kT}d\varepsilon=kT\int e^{-\varepsilon/kT}dx_1. \quad (V,\ 4-7)$$

Totodată:

$$\iint\cdots\int x_1\frac{\partial\varepsilon}{\partial x_1}e^{-\varepsilon/kT}dx_1\,dx_2\ldots dx_f=kT\iint\cdots\int e^{-\varepsilon/kT}dx_1\,dx_2\ldots dx_f. \quad (V,\ 4-8)$$

Celelalte integrale din (V, 4—5) avînd aceeaşi valoare, ecuaţia (V, 4—5) devine:

$$\iint\cdots\int \varepsilon e^{-\varepsilon/kT}dx_1\,dx_2\ldots dx_f=f\frac{kT}{2}\iint\cdots\int e^{-\varepsilon/kT}dx_1\,dx_2\ldots dx_f \quad (V,\ 4-9)$$

Introducînd acest rezultat în (V, 4—4), se obţine:

$$E=fN\frac{kT}{2}, \quad (V,\ 4-10)$$

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

iar pentru o singură moleculă:

$$\varepsilon = f\frac{kT}{2}. \qquad \text{(V, 4—11)}$$

Ecuaţiile (V, 4—10) şi (V, 4—11) sînt expresii ale *principiului echipartiţiei energiei*, care poate fi enunţat astfel: *Intr-un sistem format din particule libere, energia se repartizează în mod egal pe gradele de libertate ale particulelor care intră ca termeni patratici în expresia energiei totale a unei particule, anume kT/2 pe fiecare grad de libertate. Intr-un mol, pe fiecare grad de libertate se distribuie o energie egală cu* $N\frac{kT}{2} = \frac{RT}{2}$.

Ecuaţia (V, 4—11) şi enunţul de mai înainte al principiului echipartiţiei energiei generalizează ecuaţia (I, 4—11) şi enunţul care îi urmează.

5. DEDUCEREA LEGII DISTRIBUŢIEI VITEZELOR DIN ECUAŢIA LUI MAXWELL ŞI BOLTZMANN

Pentru un gaz format din molecule monoatomice care efectuează numai mişcări de translaţie, $g_i = 1$ şi ecuaţia (V, 2—16) ia forma:

$$N_i = N\frac{e^{-\varepsilon_i/kT}}{\sum e^{-\varepsilon_i/kT}}. \qquad \text{(V, 2—16)}$$

Să modificăm această expresie punînd dN în loc de N_i, înmulţindu-i numărătorul şi numitorul cu elementul de volum din spaţiul fazelor şi înlocuind suma prin integrală. Cum energia $\varepsilon_i = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m}$, se obţine:

$$\frac{dN}{N} = \frac{e^{-\frac{p_x^2+p_y^2+p_z^2}{2mkT}}\, dx\, dy\, dz\, dp_x\, dp_y\, dp_z}{\iiint_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{p_x^2+p_y^2+p_z^2}{2mkT}}\, dx\, dy\, dz\, dp_x\, dp_y\, dp_z}. \qquad \text{(V, 5—1)}$$

Dacă V este volumul gazului, putem scrie, integrînd la numărător şi numitor în raport cu coordonatele x, y, z şi ştiind că $dx\, dy\, dz = dV$:

$$\frac{dN}{N} = \frac{e^{-\frac{p_x^2+p_y^2+p_z^2}{2mkT}}\, dp_x\, dp_y\, dp_z}{\iiint_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{p_x^2+p_y^2+p_z^2}{2mkT}}\, dp_x\, dp_y\, dp_z} \qquad \text{(V, 5—2)}$$

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Înlocuind componentele momentelor în funcţie de componentele vitezelor u, v, w: $p_x = mu$, $p_y = mv$, $p_z = mw$, rezultă:

$$\frac{dN}{N} = \frac{e^{-\frac{m(u^2+v^2+w^2)}{2kT}} du\, dv\, dw}{\iiint_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{m(u^2+v^2+w^2)}{2kT}} du\, dv\, dw}. \qquad (V, 5-3)$$

Integrala de la numitor este egală cu $\left(\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-mu^2/2kT} du\right)^3$ unde făcînd substituţia $\frac{mu^2}{2kT} = x^2$, se obţine:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{mu^2}{2kT}} du = \left(\frac{2kT}{m}\right)^{1/2} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-x^2} dx = \left(\frac{2\pi kT}{m}\right)^{1/2}.$$

Integrala de la numitor are deci valoarea:

$$\left(\frac{2\pi kT}{m}\right)^{3/2} = \pi^{3/2}\alpha^3, \qquad (V, 5-4)$$

α fiind viteza de cea mai mare probabilitate a particulelor. Introducînd acest rezultat în ecuaţia (V, 5—3), se obţine:

$$\frac{dN}{N} = \frac{1}{\pi^{3/2}\alpha^3} e^{-\frac{u^2+v^2+w^2}{\alpha^2}} du\, dv\, dw. \qquad (V, 5-5)$$

Regăsim ecuaţia (I, 6—12) care este una din expresiile legii repartiţiei vitezelor după Maxwell. Introducînd coordonate sferice şi integrînd în raport cu ϑ şi φ se ajunge la ecuaţiile (I, 6—14) şi (I, 6—15) prin care se redă curent legea lui Maxwell. Funcţia de distribuţie (V, 2—16) este mai generală decît legea repartiţiei vitezelor, pe care o conţine ca versiune particulară.

BCU IASI / BIBLIOTECA UNIVERSITY LIBRARY

Capitolul VI

STATISTICI CUANTICE

În capitolul precedent au fost utilizate numai concepte clasice. Astfel, s-a presupus tacit că atît pozițiile cît și momentele unei particule pot fi exact determinate. La derivarea funcției de distribuție a lui Maxwell și Boltzmann s-a admis că particulele aceleiași specii (molecule...) pot fi deosebite între ele — sînt *discernabile* — deși sînt întrutotul identice. În felul acesta, interschimbarea a două particule din două celule din spațiul fazic dă naștere unei noi stări microfizice. Această ipoteză implică, în principiu, posibilitatea de a menține tot timpul sub observație cele două molecule fără a le afecta în vreun fel. Dar potrivit principiului incertitudinii emis de Heisenberg[1], această cerință nu poate fi îndeplinită și determinarea interschimbării a două particule între celule diferite din spațiul fazic μ este imposibilă în mecanica cuantică. Cu alte cuvinte, mecanica cuantică neagă discernabilitatea a două particule din aceeași specie. Două sisteme de mecanică statistică, bazate pe indiscernabilitatea particulelor asemănătoare, au fost edificate, pe care le vom schița mai jos: mecanica statistică a lui Bose-Einstein și a lui Fermi-Dirac.

1. CONSIDERAȚII GENERALE

Să considerăm un sistem care cuprinde un mare număr N de elemente, expresie prin care înțelegem: molecule, atomi, neutroni, protoni, electroni și chiar fotoni sau moduri de vibrație. Fie q_1, $q_2 \ldots$ q_N coordonatele celor N elemente similare; fie g numărul funcțiilor proprii u, iar $u_a(q_1)$, $u_b(q_2)$, $\ldots$ $u_g(q_N)$ soluțiile ecuației undelor pentru cele N elemente. Interacțiile dintre acestea fiind neglijabile, funcția de undă ψ a sistemului poate fi exprimată prin produsul funcțiilor proprii ale elementelor. Deci, lăsînd la o parte factorul de normalizare:

$$\psi = u_a(q_1)u_b(q_2)\ldots u_g(q_N). \qquad \text{(VI,1—1)}$$

Dacă nu există restricții de simetrie și elementele 1, 2, $\ldots$, N sînt discernabile, această soluție reprezintă o stare a sistemului. Schimbarea distribuției celor N elemente între cele g funcții u duce la o nouă valoare a funcției ψ și deci la o nouă stare posibilă a sistemului, corespunzătoare aceleiași valori a energiei. Așa cum vom arăta mai departe, o funcție de undă ca ψ din ecuația (VI, 1—2) duce la aceleași rezultate ca și cele deduse din considerații clasice: funcția ψ poate fi privită ca baza cuantică a mecanicii statistice a lui Boltzmann.

---

[1] Vol. I, 1, p. 276.

În mecanica cuantică particulele similare sînt considerate indiscernabile şi interschimbarea particulelor între cele g funcţii de undă nu produce stări microfizice noi. Dar funcţia de undă completă nu mai este dată de (VI, 1—1) ci de o combinaţie liniară a funcţiilor care rezultă din toate permutările posibile ale celor N elemente între cele g funcţii elementare de undă. Deci, făcînd abstracţie de factorul de normalizare, putem scrie:

$$\psi = \Sigma \, \mathrm{P} u_a(q_1) u_b(q_2) \ldots u_g(q_N), \qquad \text{(VI, 1—2)}$$

unde P reprezintă operatorul de permutare. Elementele fiind indiscernabile, toate permutările sînt echivalente şi apar cu acelaşi coeficient, considerat egal cu unitatea în ecuaţia (VI, 1—2).

Dacă funcţia ψ trebuie să fie simetrică, o interschimbare a coordonatelor a două elemente cum ar fi $u_a(q_1)\ u_b(q_2)\ \ldots u_g(q_N)$ în $u_a(q_2)u_b(q_1)\ldots u_g(q_N)$, nu schimbă semnul funcţiei ψ. Condiţia aceasta este îndeplinită de ecuaţia (VI, 1—2) care reprezintă deci soluţia simetrică a ecuaţiei undelor celor N elemente indiscernabile. Postularea unui sistem de elemente indiscernabile pentru care sînt posibile numai soluţii simetrice ale funcţiei de undă stă la baza mecanicii statistice a lui Bose-Einstein. Ea este aplicabilă fotonilor şi nucleelor atomice care conţin un număr par de particule fundamentale—protoni şi neutroni.

Dacă pentru cele N elemente indiscernabile, funcţia de undă ψ este antisimetrică, urmează să modificăm ecuaţia (VI, 1—2) introducînd semnul $\pm$ înaintea semnului sumă:

$$\psi = \pm \sum \mathrm{P} u_a(q_1) u_b(q_2) \ldots u_g(q_N). \qquad \text{(VI, 1—3)}$$

Semnul plus revenind unui număr par de permutări iar semnul minus, unui număr impar. Totodată, pentru o soluţie antisimetrică, două elemente nu pot fi asociate cu aceeaşi funcţie proprie elementară. În adevăr, să presupunem că funcţiile u_a, u_b, asociate cu elementele indiscernabile 1, 2, sînt identice. Atunci, la orice permutare din suma (VI, 1—3) va exista una şi aceeaşi valoare absolută dar de semn schimbat rezultată din interschimbarea particulelor 1, 2. Suma care dă funcţie proprie completă a sistemului ar trebui să fie astfel egală cu zero, ceea ce este imposibil. Deoarece două elemente nu pot fi asociate cu aceeaşi funcţie proprie elementară, $g \geqslant N$.

Postularea unui sistem de N elemente indiscernabile pentru care sînt posibile numai soluţii antisimetrice ale ecuaţiei undelor ψ stă la baza mecanicii statistice a lui Fermi-Dirac. Se aplică tuturor particulelor fundamentale: electroni, protoni şi neutroni, precum şi nucleelor care conţin un număr impar din aceste particule.

2. MECANICA STATISTICĂ A LUI MAXWELL ŞI BOLTZMANN

Se spunea mai sus că în lipsa restricţiilor de simetrie, ecuaţia (VI, 1—1) este o soluţie satisfăcătoare a ecuaţiei de undă a unui sistem format din N elemente discernabile. Pentru a calcula numărul de stări proprii ale sistemului care îndeplineşte aceste cerinţe să considerăm mai întîi numărul modurilor de repartizare a celor N elemente discernabile între diferitele

grupe N_1, N_2... de elemente. Rezultatul este:

$$\frac{N!}{N_1!N_2!\ldots}.$$

Deoarece nu există restricţii privind numărul elementelor asociate cu o funcţie de undă u, între g_i funcţii elementare de undă pot fi distribuite N_i particule, aşa că numărul total al modurilor de distribuţie devine egal cu g_i^N în fiecare grupă. Numărul total al stărilor proprii ale sistemului ia astfel valoarea:

$$W = \frac{N!g_1^{N_1}g_2^{N_2}\ldots}{N_1!N_2!\ldots} = N!\Pi\frac{g_i^{N_i}}{N_i!}.$$

Regăsim expresia probabilităţii de stare (V, 2—2). La echilibru δW ca şi $\delta \ln W$ se anulează. Ţinînd seama de această condiţie şi repetînd calculele din §V, 2 se obţine ecuaţia (V, 2—10), pe care o vom pune sub forma:

$$N_i = \frac{g_i}{e^{\alpha+\beta\varepsilon_i}} \qquad \text{(VI, 2—1)}$$

sau:

$$\frac{g_i}{N_i} = e^{\alpha+\beta\varepsilon_i}. \qquad \text{(VI, 2—2)}$$

Este o altă expresie a funcţiei de distribuţie a lui Maxwell şi Boltzmann.

3. MECANICA STATISTICĂ A LUI BOSE-EINSTEIN

Să considerăm acum un sistem format din N elemente indiscernabile împărţit în mai multe grupe sau nivele cuantice, de energiile ε_1, ε_2... ε_i... Fie N_1, N_2...N_i... numărul elementelor din fiecare grupă. Numărul total de elemente şi energia sistemului fiind constante, putem scrie:

$$\sum N_i = N = \text{const.}, \qquad \text{(VI, 3—1)}$$

$$\sum N_i\varepsilon_i = E = \text{const.} \qquad \text{(VI, 3—2)}$$

Fie g_i degenerarea nivelului i. Numărul total de stări pentru grupa celor N_i elemente este egal cu numărul modurilor în care N_i elemente pot fi distribuite între g_i stări. Funcţia de undă ψ pentru statistica lui Bose-Einstein fiind simetrică nu există restricţii privind numărul elementelor asociate cu fiecare funcţie elementară de undă.

Numărul căutat de moduri diferite este echivalent cu numărul de moduri în care N_i particule indiscernabile pot fi distribuite într-o cutie cu g_i compartimente, fără restricţii privitoare la numărul de elemente din fiecare compartiment. În g_i compartimente, cutia este împărţită prin g_i-1 pereţi despărţitori. Numărul total de permutări a N_i particule plus g_i-1

pereți este $(N_i + g_i - 1)!$ Cum particulele sînt indiscernabile, permutările între particule nu duc la stări noi și numărul precedent trebuie împărțit prin $N_i!$ Nici permutările între cei $g_i - 1$ pereți nu modifică numărul g_i al compartimentelor și trebuie împărțit și prin $(g_i - 1)!$ Numărul total al modurilor în care N_i elemente se pot distribui în g_i compartimente este astfel dat de expresia:

$$\frac{(N_i + g_i - 1)!}{N_i!(g_i - 1)!}. \qquad \text{(VI, 3—3)}$$

Cele N elemente sînt distribuite în grupe de $N_1, N_2, \ldots N_i \ldots$ și numărul stărilor din fiecare grupă este dat printr-o expresie identică, obținută făcînd pe i egal cu $1, 2 \ldots$ Numărul total de stări proprii W care corespunde distribuției specificate a N elemente este:

$$W = \frac{(N_1 + g_1 - 1)!}{N_1!(g_1 - 1)!} \cdot \frac{(N_2 + g_2 - 1)!}{N_2!(g_2 - 1)!} \cdots \frac{(N_i + g_i - 1)!}{N_i!(g_i - 1)!} \cdots = \qquad \text{(VI, 3—4)}$$

$$= \prod_i \frac{(N_i + g_i - 1)!}{N_i!(g_i - 1)!}.$$

Condiția de echilibru fiind condiția de probabilitate maximă de stare, $\delta \ln W = 0$. Urmînd calea cunoscută de la determinarea funcției de distribuție a lui Boltzmann vom avea mai întîi:

$$\ln W = \sum_i [\ln(N_i + g_i - 1)! - \ln N_i! - \ln(g_i - 1)!].$$

Aplicînd aproximația lui Stirling și neglijînd unitatea față de g_i și $N_i + g_i$:

$$\ln W = \sum_i [(N_i + g_i) \ln (N_i + g_i) - N_i \ln N_i - g_i \ln g_i]. \qquad \text{(VI, 3—5)}$$

Diferențiind expresia și anulînd rezultatul se obține relația:

$$\delta \ln W = \sum_i [\ln N_i - \ln(N_i + g_i)] \delta N_i = 0$$

sau:

$$\sum \left(\ln \frac{N_i}{N_i + g_i} \right) \delta N_i = 0. \qquad \text{(VI, 3—6)}$$

Totodată, din (VI, 3—1) și (VI, 3—2) rezultă:

$$\sum \delta N_i = 0, \qquad \text{(VI, 3—1')}$$

$$\sum \varepsilon_i \delta N_i = 0. \qquad \text{(VI, 3—2')}$$

BCUIAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Înmulțind ecuația (VI, 3—7) cu α și (VI, 3—8) cu β și adunînd cu (VI, 3—6) se obține:

$$\sum\left(\ln\frac{N_i}{N_i+g_i}+\alpha+\beta\,\varepsilon_i\right)\delta N_i=0. \qquad \text{(VI, 3—7)}$$

Cum δN_i este arbitrar și diferit de zero:

$$\ln\frac{N_i}{N_i+g_i}+\alpha+\beta\varepsilon_i=0 \qquad \text{(VI, 3—8)}$$

sau

$$\frac{g_i}{N_i}+1=e^{\alpha+\beta\varepsilon_i},\quad N_i=\frac{g_i}{e^{\alpha+\beta\varepsilon_i}-1}. \qquad \text{(VI, 3—9)}$$

Ultima expresie reprezintă funcția de distribuție din statistica lui Bose-Einstein.

4. MECANICA STATISTICĂ A LUI FERMI-DIRAC

Să reluăm sistemul de N elemente indiscernabile pentru care sînt valabile numai funcții ψ antisimetrice. Pentru determinarea numărului de stări a N_i elemente din grupa i unde sînt disponibile g_i funcții proprii să observăm că în urma restricției din statistica lui Fermi-Dirac, numai unul din cele N_i elemente poate fi asociat cu o funcție din cele g_i funcții elementare de undă. Deci $g_i \geqslant N_i$. Numărul de stări din grupa i este echivalent cu combinări de g_i obiecte luate cîte N_i, egal deci cu numărul:

$$\frac{g_i!}{N_i!(g_i-N_i)!}. \qquad \text{(VI, 4—1)}$$

Numărul total de stări proprii ale sistemului W, ia valoarea:

$$W=\frac{g_1!}{N_1!(g_1-N_1)!}\cdot\frac{g_2!}{N_2!(g_2-N_2)!}\cdots\frac{g_i!}{N_i!(g_i-N_i)!}\cdots=\prod_i\frac{g_i!}{N_i!(g_i-N_i)!}. \qquad \text{(VI, 4—2)}$$

Procedînd ca în cazul precedent, putem scrie succesiv:

$$\ln W=\sum_i[\ln g_i!-\ln N_i!-\ln(g_i-N_i)!], \qquad \text{(VI, 4—3)}$$

$$\ln W=\sum_i[(N_i-g_i)\ln(g_i-N_i)-N_i\ln N_i+g_i\ln g_i]. \qquad \text{(VI, 4—4)}$$

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Pentru starea cea mai probabilă:

$$\delta \ln W = \sum_i [\ln N_i - \ln(g_i - N_i)]\delta N_i = 0 \qquad \text{(VI, 4—5)}$$

sau:

$$\sum_i \ln \frac{N_i}{g_i - N_i} \delta N_i = 0. \qquad \text{(VI, 4—6)}$$

Introducînd condiţiile (VI, 3—7) şi (VI, 3—8) şi aplicînd metoda multiplicatorilor, rezultă:

$$\sum_i \left(\ln \frac{N_i}{g_i - N_i} + \alpha + \beta \varepsilon_i \right) \delta N_i = 0. \qquad \text{(VI, 4—7)}$$

Cum δN_i este arbitrar, urmează:

$$\ln \frac{N_i}{g_i - N_i} + \alpha + \beta \varepsilon_i = 0 \qquad \text{(VI, 4—8)}$$

sau:

$$\ln \left(\frac{g_i}{N_i} - 1 \right) = \alpha + \beta \varepsilon_i. \qquad \text{(VI, 4—9)}$$

Se obţin astfel rezultatele finale:

$$\frac{g_i}{N_i} - 1 = e^{\alpha + \beta \varepsilon_i}, \quad N_i = \frac{g_i}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_i} + 1}. \qquad \text{(VI, 4—10)}$$

Ultima expresie reprezintă funcţia de distribuţie a lui Fermi-Dirac.

5. COMPARAŢIE ÎNTRE CELE TREI STATISTICI

Pentru compararea celor trei sisteme statistice să transcriem funcţiile de distribuţie obţinute în fiecare caz.

1. Mecanica statistică a lui Maxwell şi Boltzmann:

$$\frac{g_i}{N_i} = e^{\alpha + \beta \varepsilon_i} \text{ sau } N_i = \frac{g_i}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_i}}.$$

2. Mecanica statistică a lui Bose-Einstein:

$$\frac{g_i}{N_i} + 1 = e^{\alpha + \beta \varepsilon_i} \text{ sau } N_i = \frac{g_i}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_i} - 1}.$$

BCUIAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

3. Mecanica statistică a lui Fermi-Dirac:

$$\frac{g_i}{N_i} - 1 = e^{\alpha+\beta\varepsilon_i} \quad \text{sau} \quad N_i = \frac{g_i}{e^{\alpha+\beta\varepsilon_i}+1}.$$

Deşi funcţiile de distribuţie derivate din cele trei sisteme de statistici sînt diferite, există anumite condiţii în care toate trei duc la rezultate identice. Astfel dacă g_i/N_i este foarte mare comparativ cu unitatea:

$$\frac{g_i}{N_i} + 1 \sim \frac{g_i}{N_i} - 1 \sim \frac{g_i}{N_i}.$$

Cele trei expresii ale funcţiei de distribuţie devin, în aceste condiţii echivalente cu funcţia din statistica lui Maxwell-Boltzmann. În general, la temperaturi ridicate g_i este mare comparativ cu N_i şi g_i/N_i este mult mai mare decît unitatea. Urmează deci că în condiţiile în care există gazele obişnuite, distribuţia clasică descrie fidel comportarea lor. Există un număr limitat de cazuri în care funcţia clasică de distribuţie nu este aplicabilă. Din această categorie, menţionăm: radiaţia, gazele uşoare la temperaturi joase (H_2, He, Ne) şi gazul electronic din metale.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Capitolul VII

FUNCȚII DE PARTIȚIE

1. GENERALITĂȚI

Funcțiile termodinamice și mărimile de stare pot fi exprimate cu ajutorul sumei de stare — a funcției de partiție — Z, definită prin (V, 2—17). Pentru exemplificare să începem prin a deduce expresia energiei totale E a unui sistem format din N particule independente: $E = \sum_i N_i \varepsilon_i$. În acest scop să observăm că în ecuația (V, 4—3) generalizată:

$$E = N \frac{\sum_i g_i \varepsilon_i e^{-\varepsilon_i/kT}}{\sum_i g_i e^{-\varepsilon_i/kT}}$$

numărătorul stă în strînsă legătură cu derivata numitorului în raport cu temperatura:

$$\frac{\partial Z}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial T} \sum_i g_i e^{-\varepsilon_i/kT} = \frac{1}{kT^2} \sum_i g_i \varepsilon_i e^{-\varepsilon_i/kT}.$$

Prin urmare:

$$\sum_i g_i \varepsilon_i e^{-\varepsilon_i/kT} = kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \sum_i g_i e^{-\varepsilon_i/kT} = kT^2 \frac{\partial Z}{\partial T}. \quad \text{(VII, 1—1)}$$

Pentru energia E se obține:

$$E = NkT^2 \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial T} = NkT^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial T}$$

sau:

$$E = RT^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial T}. \quad \text{(VII, 1—2)}$$

Pentru o singură moleculă se obține energia medie:

$$\varepsilon = kT^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial T}. \quad \text{(VII, 1—3)}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Aceste din urmă relaţii se mai pot pune sub forma:

$$E = -R\frac{\partial \ln Z}{\partial\left(\frac{1}{T}\right)}, \quad \varepsilon = -k\frac{\partial \ln Z}{\partial\left(\frac{1}{T}\right)}. \qquad \text{(VII, 1—4)}$$

Cunoscînd expresia energiei, se poate deduce imediat capacitatea calorifică C_V la volum constant, din cunoscuta relaţie:

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V.$$

Exprimînd energia E în funcţie de suma de stare cu ajutorul relaţiei (VII, 1—4) rezultă:

$$C_V = -R\frac{\partial}{\partial T}\frac{\partial \ln Z}{\partial(1/T)} = \frac{R}{T^2}\frac{\partial}{\partial\left(\frac{1}{T}\right)}\frac{\partial \ln Z}{\partial\left(\frac{1}{T}\right)}.$$

Deci:

$$C_V = \frac{R}{T^2}\frac{\partial^2 \ln Z}{\partial\left(\frac{1}{T}\right)^2}. \qquad \text{(VII, 1—5)}$$

Tot din expresia energiei se poate calcula entropia, plecînd de la ecuaţia (V, 3—2), care pentru procese reversibile şi la volum constant devine:

$$T\mathrm{d}S = \mathrm{d}E.$$

Formînd, din (VII, 1—2), expresia diferenţialei $\mathrm{d}E$:

$$\mathrm{d}E = 2RT\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\mathrm{d}T + RT^2\,\mathrm{d}\frac{\partial \ln Z}{\partial T}$$

şi divizînd prin T, se obţine $\mathrm{d}S$:

$$\mathrm{d}S = R\left[2\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\mathrm{d}T + T\mathrm{d}\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right] = R\left[\mathrm{d}\ln Z + \mathrm{d}\left(T\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)\right].$$

Integrînd, rezultă:

$$S = R\left[\ln Z + T\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right] + \text{const.}$$

BCUIAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Se poate arăta că constanta de integrare este egală cu zero și deci:

$$S = \frac{E}{T} + R \ln Z = \frac{E}{T} + Nk \ln Z. \qquad \text{(VII, 1—6)}$$

Odată entropia cunoscută, se poate deduce expresia funcției termodinamice A a lui Helmholtz:

$$A = E - TS.$$

Introducînd aici expresia entropiei S, dedusă mai înainte, rezultă:

$$A = -NkT \ln Z = -RT \ln Z. \qquad \text{(VII, 1—7)}$$

Pentru a obține presiunea sistemului, ne vom folosi de cunoscuta ecuație din termodinamică:

$$P = -\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T.$$

Ținînd seama de (VII, 1—7) se obține expresia presiunii în funcție de Z:

$$P = RT\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V}\right)_T. \qquad \text{(VII, 1—8)}$$

Presiunea este una din variabilele de stare ale sistemului.

Exemplele ar putea fi continuate. Tema va fi însă reluată și completată în cadrul volumului de Termodinamică. Din cele expuse aici reiese importanța deosebită a funcției de partiție a unui sistem de particule. De aceea, în cele ce urmează ne vom ocupa sistematic de calculul acesteia pentru diferite forme de mișcare a particulelor.

Pentru aceasta să observăm că energia ε_i din expresia funcției de partiție:

$$Z = \sum_i g_i e^{-\varepsilon_i/kT},$$

se compune din energia de translație ε_{tr}, de rotație ε_r, de vibrație ε_v a atomilor din molecule, electronică ε_e și nucleară ε_n, plus energia de zero. Omițînd energia potențială (particulele sînt libere), putem scrie:

$$\varepsilon_i = \varepsilon_{tr} + \varepsilon_r + \varepsilon_v + \varepsilon_e + \varepsilon_n + \varepsilon_{\text{zero}}. \qquad \text{(VII, 1—9)}$$

Totodată:

$$g_i = g_{tr} g_r g_v g_e g_n, \qquad \text{(VII, 1—10)}$$

g_{tr}, g_r, g_v... reprezentînd degenerările corespunzătoare.

În ecuaţia (VII, 1—9) s-a presupus că diferitele forme de energie sînt independente unele de altele, pentru a permite separarea lor în clase diferite. Se consideră astfel că într-o moleculă poliatomică energia de rotaţie este independentă de valoarea energiei de vibraţie. Această ipoteză nu este strict adevărată dar pentru simplificare vom face abstracţie de interacţiile dintre diferitele forme de energie de care dispun particulele. În urma acestei simplificări funcţia de partiţie poate fi desfăcută în funcţii de partiţie de translaţie, rotaţie... Putem deci scrie consecutiv :

$$Z = \sum g_t e^{-\frac{\varepsilon_{tr}+\varepsilon_r+\varepsilon_v+\varepsilon_e+\varepsilon_n+\varepsilon_{zero}}{kT}} = \sum g_{tr} e^{-\frac{\varepsilon_{tr}}{kT}} \sum g_r e^{-\frac{\varepsilon_r}{kT}} \sum g_v e^{-\frac{\varepsilon_v}{kT}}$$

$$\sum g_e e^{-\frac{\varepsilon_e}{kT}} \sum g_n e^{-\frac{\varepsilon_n}{kT}} \sum e^{-\frac{\varepsilon_{zero}}{kT}} \qquad \text{(VII, 1—11)}$$

sau :

$$Z = Z_{tr} Z_r Z_v Z_e Z_n Z_{zero}, \qquad \text{(VII, 1—12)}$$

unde Z_{tr}, Z_r... reprezintă funcţiile de partiţie pentru translaţie, rotaţie ... Energia de zero ε_{zero} se introduce ca factor pentru sisteme cum ar fi un gaz ale cărui molecule se disociază în atomi. Este energia atomilor rezultaţi din disociere, separaţi printr-o distanţă infinită, la temperatura de 0°K.

Energia de rotaţie, vibraţie, electronică şi nucleară formează *energia internă* ε_i a particulei a cărei energie totală ε, lăsînd la o parte energia de zero, este dată de suma :

$$\varepsilon = \varepsilon_{tr} + \varepsilon_i. \qquad \text{(VII, 1—13)}$$

Funcţia de partiţie a moleculei mai poate fi astfel separată în două părţi :

$$Z = \sum g_{tr} e^{-\varepsilon_{tr}/kT} \sum g_i e^{-\varepsilon_i/kT}, \qquad \text{(VII, 1—14)}$$

unde indicele i se referă acum la stările de energie internă.
Stările de energie translaţională nu sînt degenerate : $g_{tr} = 1$.
Din (VII, 1—14) rezultă :

$$Z = Z_{tr} Z_i, \qquad \text{(VII, 1—15)}$$

unde :

$$Z_{tr} = \sum e^{-\varepsilon_{tr}/kT}, \; Z_i = \sum g_i e^{-\varepsilon_i/kT}. \qquad \text{(VII, 1—16)}$$

Funcţia de partiţie internă Z_i poate fi separată, evident, în Z_r, Z_v... după cerinţele problemelor. Uneori se neglijează funcţiile de partiţie Z_e, Z_n iar funcţia de partiţie internă se reduce la produsul $Z_r Z_v$ al funcţiilor de partiţie pentru rotaţie şi vibraţie.

BIBLIOTECA CENTRALĂ UNIVERSITARĂ

2. FUNCȚIA DE PARTIȚIE TRANSLAȚIONALĂ

În mișcările de translație ale particulelor, $g_i = 1$ și expresia funcției de partiție devine :

$$Z_{tr} = \sum_i \mathrm{e}^{-\varepsilon_i/kT} . \qquad \text{(VII, 2—1)}$$

În locul energiei ε_i urmează să se introducă energia de translație ε_{tr} a particulelor, căreia i se poate atribui fie expresia clasică, fie formula cuantică. În primul caz :

$$\varepsilon_{tr} = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m} , \qquad \text{(VII, 2—2)}$$

p_x, p_y, p_z fiind componentele momentului liniar după cele trei axe rectangulare OX, OY, OZ iar m, masa comună a particulelor. Formula cuantică a energiei de translație a unei particule dintr-un recipient paralelipipedic de dimensiunile liniare a, b, c este [1] :

$$\varepsilon_{tr} = \frac{h^2}{8m}\left(\frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2}\right) , \qquad \text{(VII, 2—3)}$$

unde n_x, n_y, n_z sînt numere cuantice care pot lua valori întregi, pozitive, de la zero în sus.

Să utilizăm mai întîi expresia clasică (VII, 2—2) a energiei, să înmulțim cu elementul de volum din spațiul fazelor :

$$\mathrm{d}\tau = \mathrm{d}x\,\mathrm{d}y\,\mathrm{d}z\,\mathrm{d}p_x\,\mathrm{d}p_y\,\mathrm{d}p_z$$

și să înlocuim suma din (VII, 2—1) prin integrala corespunzătoare. Se obține :

$$Z_{tr} = \frac{1}{h^3}\int_V \iiint_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{e}^{-\frac{p_x^2+p_y^2+p_z^2}{2mkT}} \mathrm{d}x\,\mathrm{d}y\,\mathrm{d}z\,\mathrm{d}p_x\,\mathrm{d}p_y\,\mathrm{d}p_z . \qquad \text{(VII, 2—4)}$$

Pentru a nu altera expresia funcției Z_{tr} prin înmulțirea cu elementul de volum $\mathrm{d}\tau$ s-a împărțit concomitent cu h^3 în care $h = \mathrm{d}x\mathrm{d}p_x \ldots$ are dimensiunile unei acțiuni iar h^3 este cel mai mic element de volum — celula elementară — din spațiul fazelor.

Integrînd mai întîi în raport cu coordonatele x, y, z, rezultă

$$Z_{tr} = \frac{V}{h^3}\iiint_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{e}^{-\frac{p_x^2+p_y^2+p_z^2}{2mkT}} \mathrm{d}p_x\,\mathrm{d}p_y\,\mathrm{d}p_z = \frac{V}{h^3}\left[\int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{e}^{-\frac{p^2}{2mkT}} \mathrm{d}p\right]^3 , \qquad \text{(VII, 2—5)}$$

---

[1] Volumul I, 1, p. 285—287, ec. (XV, 3—8).

unde V este volumul gazului. Deoarece cele 3 integrale în raport cu p_x, p_y, p_z sînt egale, produsul lor a fost înlocuit prin cubul unei integrale comune. Făcînd substituţia $\frac{p^2}{2mkT} = x^2$, integrala este înlocuită prin expresia :

$$(2mkT)^{1/2}\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-x^2}\, dx = (2\pi mkT)^{1/2}.$$

Pentru funcţia de partiţie Z_{tr} se obţine astfel expresia :

$$Z_{tr} = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} V. \qquad \text{(VII, 2—6)}$$

Este aproximaţia clasică a funcţiei de partiţie pentru translaţie.

Să introducem acum expresia cuantică a energiei şi să trecem de la suma (VII, 2—1) la integrala corespunzătoare :

$$Z_{tr} = \iiint_0^\infty e^{-\frac{h^2}{8mkT}\left(\frac{n_x^2}{a^2}+\frac{n_y^2}{b^2}+\frac{n_z^2}{c^2}\right)} dn_x\, dn_y\, dn_z \qquad \text{(VII, 2—7)}$$

sau :

$$Z_{tr} = \int_0^\infty e^{-\frac{h^2}{8mkT}\frac{n_x^2}{a^2}} dn_x \int_0^\infty e^{-\frac{h^2}{8mkT}\frac{n_y^2}{b^2}} [dn_y \int_0^\infty e^{-\frac{h^2}{8mkT}\frac{n_z^2}{c^2}} dn_z.$$

Făcînd substituţia :

$$\frac{h^2}{8mkT}\frac{n_x^2}{a^2} = x^2,$$

prima integrală conduce la rezultatul :

$$2\left(\frac{2mkT}{h^2}\right)^{1/2} a\int_0^\infty e^{-x^2} dx = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{1/2} a.$$

Rezultate identice în b şi c se obţin pentru celelalte 2 integrale. Funcţia de partiţie ia forma :

$$Z_{tr} = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} abc. \qquad \text{(VII, 2—5')}$$

Cum produsul abc este egal cu volumul V al recipientului :

$$Z_{tr} = \left(\frac{2\pi\, mkT}{h^2}\right)^{3/2} V. \qquad \text{(VII, 2—8)}$$

BCU IAŞI CENTRALA UNIVERSITY LIBRARY

Regăsim expresia (VII, 2—5) dar h reprezintă acum constanta lui Planck. Constanta h din formula clasică (VII, 2—5) reprezintă astfel cuantumul elementar de acțiune care este constanta lui Planck, h iar celulele elementare din spațiul fazelor μ sînt egale cu h^3.

Ca aplicație imediată a rezultatelor de mai sus să determinăm ecuația de stare a unui gaz perfect. Presiunea gazului fiind dată de (VII, 1—8), să formăm $\ln Z_{tr}$:

$$\ln Z_{tr} = \ln\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} + \ln V,$$

de unde:

$$\frac{\partial \ln Z_{tr}}{\partial V} = \frac{1}{V}.$$

Din (VII, 1—8) rezultă:

$$P = \frac{RT}{V}$$

sau:

$$PV = RT.$$

Regăsim ecuația gazelor perfecte (I, 1—4). Formînd expresia energiei de translație E_{tr}, se obține:

$$E_{tr} = RT^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial T} = RT^2 \frac{3}{2T}$$

sau:

$$E_{tr} = 3\frac{RT}{2},$$

rezultat conform cerințelor principiului echipartiției energiei.

3. FUNCȚII DE PARTIȚIE ROTAȚIONALE

Mișcările de rotație sînt proprii moleculelor bi- și poli atomice. În interiorul acestora au loc vibrații ale atomilor precum și tranziții ale electronilor și nucleelor atomice între diferite nivele de energie. Vom considera aici numai mișcarea de rotație, pe care o vom presupune independentă de celelalte mișcări menționate. Separarea rotației de comportarea electronilor este permisă fiindcă masa acestora în moleculă este așa de mică încît activitatea dinamică a moleculei poate fi tratată ca și cînd electronii nu ar fi pezenți (aproximația Born-Oppenheimer). Separarea de vibrațiile atomilor (molecule rigide) constituie o aproximație suficientă în numeroase cazuri. Aceste restricții echivalează cu limitarea considerațiilor următoare numai la *energia cinetică* de rotație.

Vom începe prin a calcula mai întîi funcția de partiție a *rotatorului rigid* care constituie model reprezentativ pentru *moleculele biatomice* și poliatomice *liniare*. Ulterior, vom considera de asemenea moleculele poliatomice nelineare.

În aproximație clasică, energia rotatorului rigid ε_r în coordonate sferice, este dată de expresia :

$$\varepsilon_r = \frac{1}{2I}\left(p_\vartheta^2 + \frac{p_\varphi^2}{\sin^2\vartheta}\right), \qquad \text{(VII, 3—1)}$$

în care p_ϑ este momentul latitudinal, p_φ momentul ecuatorial iar I, momentul de inerție. Înlocuind suma (V, 2—17) prin integrale corespunzătoare și știind că $g_i = 1$, se obține funcția de partiție pentru rotație Z_r ;

$$Z_r = \frac{1}{h^2}\int_0^\pi\int_0^{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty}\int e^{-\frac{p_\vartheta^2 + p_\varphi^2/\sin^2\vartheta}{2IkT}}\, d\vartheta\, d\varphi\, dp_\vartheta\, dp_\varphi, \qquad \text{(VII, 3—2)}$$

în care acțiunea elementară h este egală cu fiecare din produsele $d\vartheta dp_\vartheta$, $d\varphi dp_\varphi$. Spațiul fazic μ este acum cuadridimensional : mișcarea de rotație a moleculei dispune de două grade de libertate, de două axe de rotație. Dintre cele trei axe de rotație posibile, axa internucleară este lipsită de sens deoarece nu există mijloace pentru a pune în evidență rotația în jurul său, atomii din moleculă fiind asimilabili cu sfere omogene.

Integrînd în raport cu φ și procedînd la efectuarea în continuare a calculelor se obține succesiv :

$$Z_r = \frac{2\pi}{h^2}\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{p_\vartheta^2}{2IkT}}\, dp_\vartheta \int_0^\pi\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{p_\varphi^2/\sin^2\vartheta}{2IkT}}\, d\vartheta\, dp_\varphi = \frac{2\pi}{h^2}(2\pi IkT)^{1/2}\times \qquad \text{(VII, 3—3)}$$

$$\times \int_0^\pi\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{p_\varphi^2/\sin^2\vartheta}{2IkT}}\, d\vartheta\, dp_\varphi = \frac{2\pi}{h^2}(2\pi\ IkT)\int_0^\pi \sin\vartheta\, d\vartheta = 4\pi\frac{2\pi IkT}{h^2},$$

adică :

$$Z_r = \frac{8\pi^2\, IkT}{h^2}. \qquad \text{(VII, 3—4)}$$

La un grad de libertate corespunde, pentru rotație, expresia $2\pi\left(\frac{2\,IkT}{h^2}\right)^{1/2}$.

În aproximația cuantică, trebuie să deosebim între molecule biatomice heteronucleare și molecule poliatomice nesimetrice pe de o parte și molecule biatomice homeonucleare și molecule poliatomice liniare simetrice pe de altă parte. Vom considera mai întîi prima categorie de molecule.

Expresia cuantică a energiei rotatorului rigid[1], ε_r este :

$$\varepsilon_r = \frac{h^2}{8\pi^2 I} J(J+1), \qquad \text{(VII, 3—5)}$$

[1] Vol. I, 1, p. 290—295, ec. (XV, 5—7').

unde J este numărul cuantic de rotație. Degenerarea g_i fiind egală cu $2J+1$, funcția de partiție Z_r ia forma :

$$Z_r = \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1)\, e^{-\frac{h^2}{8\pi^2 IkT} J(J+1)}. \qquad \text{(VII, 3—6)}$$

Punînd :

$$\frac{h^2}{8\pi^2 Ik} = \Theta_r, \qquad \text{(VII, 3—7)}$$

energia ε_r și funcția de partiție Z_r devin :

$$\varepsilon_r = k\Theta_r J(J+1), \qquad \text{(VII, 3—8)}$$

$$Z_r = \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1)\, e^{-\frac{\Theta_r}{T} J(J+1)}. \qquad \text{(VII, 3—9)}$$

Mărimea Θ_r are dimensiunile unei temperaturi și este numită *temperatură caracteristică de rotație.* Așa cum rezultă din tabloul VII—1, temperatura caracteristică Θ_r are valori mici pentru moleculele biatomice, cu excepția moleculelor care conțin hidrogen. La temperaturi ridicate pentru care Θ_r/T are valori mici, exponențiala din suma (VII, 3—9) nu diferă sensibil de unitate și suma poate fi înlocuită prin integrala :

$$\int_{J=0}^{\infty} (2J+1)\, e^{-\frac{\Theta_r}{T} J(J+1)}\, dJ.$$

În urma substituției :

$$J(J+1) = x, \quad (2J+1)\, dJ = dx,$$

integrarea se poate face imediat :

$$Z_r = \int_0^{\infty} e^{-\frac{\Theta_r}{T} x}\, dx = -\frac{T}{\Theta_r} e^{-\frac{\Theta_r}{T} x}\Big|_0^{\infty} = \frac{T}{\Theta_r}.$$

TABLOUL VII—1

Temperatura Θ_r pentru cîteva molecule biatomice [1]

Molecula	Θ_r, °K	Molecula	Θ_r, °K
HD	64,0	H_2	85,4
HF	30,3	D_2	42,7
HCl	15,2	N_2	2,86
HBr	12,1	Cl_2	0,346
HI	9,0	Br_2	0,116
CO	2,77	I_2	0,054
NO	2,42	O_2	2,07

[1] M. H. Everdell, „Statistical Mechanics and its Chemical Applications", London, New York, San Francisco, 1975, p. 97.

BCU IAȘI / CENTRALĂ UNIVERSITY LIBRARY

Înlocuind temperatura Θ_r prin valoarea sa din (VII, 3—7) se obține:

$$Z_r = \frac{8\pi^2 IkT}{h^2}, \qquad \text{(VII, 3—4)}$$

rezultat identic cu cel obținut în aproximația clasică.

Ecuația (VII, 3—4) își păstrează valabilitatea numai la temperaturi T mult mai mari decît Θ_r. La temperaturi comparabile cu Θ_r, funcția de partiție Z_r trebuie calculată direct prin însumarea termenilor din (VII, 3—9). Cum la aceste temperaturi termenii sumei descresc repede, se pot reține, fără eroare sensibilă, numai cîțiva termeni din dezvoltarea:

$$Z_r = 1 + 3e^{-2\frac{\Theta_r}{T}} + 5e^{-6\frac{\Theta_r}{T}} + 7e^{-12\frac{\Theta_r}{T}} + \dots \qquad \text{(VII, 3—10)}$$

Spre exemplu, pentru $T = \Theta_r$, al patrulea termen din dezvoltare, $7e^{-12}$, este abia egal cu 0,000044.

La temperaturi intermediare, superioare temperaturii caracteristice Θ_r, fără însă a fi atît de ridicate pentru a justifica aplicarea ecuației (VII, 3—4), se poate utiliza formula de aproximație a lui Euler-MacLaurin[1]:

$$Z_r = \frac{T}{\Theta_r}\left[1 + \frac{1}{3}\left(\frac{\Theta_r}{T}\right) + \frac{1}{15}\left(\frac{\Theta_r}{T}\right)^2 + \frac{4}{315}\left(\frac{\Theta_r}{T}\right)^3 + \dots\right]. \qquad \text{(VII, 3—11)}$$

Din tabloul VII—2 se pot vedea limitele de temperatură între care ecuația (VIII, 3—4) poate fi aplicată fără eroare sensibilă.

TABLOUL VII—2

Funcția de partiție Z_r calculată cu ajutorul ecuațiilor[2] *(VII, 3—10), (VII, 3—11) și (VII, 3—4)*

T	Z_r		
	(VII, 3—10)	(VII, 3—11)	(VII, 3—4)
$2\ \Theta_r$	2,37	2,367	2
$100\ \Theta_r$	10,343	10,34	10
$200\ \Theta_r$	—	20,336	20
$500\ \Theta_r$	—	50,33	50
$1\,000\ \Theta_r$	—	100,33	100

Momentele de inerție ale moleculelor poliatomice liniare fiind mai mari decît ale moleculelor biatomice, temperaturile lor caracteristice sînt

[1] Demonstrația formulei: J. G. Aston, J. J. Fritz, „Thermodynamics and Statistical Thermodynamics", New York, London, 1959, p. 361; J. E. Mayer—M. G. Mayer, "Statistical Mechanics", New York, London, 1963, p. 152, 431.

[2] M. H. Everdell, op. cit., p. 97.

corespunzător mai coborîte. De aceea, ecuația (VII, 3—4) se poate aplica fără eroare sensibilă la toate moleculele nesimetrice, cu excepția HD, HF, HCl, HBr și HI care conțin hidrogen, începînd de la $T = 100°K$. Această particularitate dovedește că gradele de libertate pentru rotație sînt deja active la temperaturi încă joase.

La moleculele biatomice homeonucleare A—A sau poliatomice liniare simetrice A—B—A, A—B—B—A... A, B reprezentînd atomi, desfășurarea rotației depinde de orientarea relativă a spinului nuclear al atomilor constituenți. Mai amănunțit, fenomenul va fi prezentat mai jos, în cadrul analizei efectelor spinului nuclear asupra rotației. Aici să menționăm fără demonstrație, că unor asemenea molecule le revin numere cuantice de rotație J fie numai pare 0, 2, 4... fie numai impare 1, 3, 5,... dar nu ambele. Prin urmare, funcția de partiție pentru rotație a acestor molecule nu mai este dată de (VII, 3—9), ci de una din ecuațiile :

$$Z_r' = \sum_{J=0,2...} (2J+1) e^{-\frac{\Theta_r}{T} J(J+1)} \qquad \text{(VII, 3—12)}$$

sau :

$$Z_r'' = \sum_{J=1,3,5..} (2J+1) e^{-\frac{\Theta_r}{T} J(J+1)} \qquad \text{(VII, 3—13)}$$

La temperaturi mult superioare temperaturii caracteristice Θ_r, cînd la funcția de partiție participă multe stări, $Z' \sim Z''$ și deci :

$$Z_r \sim Z_r' \sim Z_r'' = \frac{1}{2} \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) e^{-\frac{\Theta_r}{T} J(J+1)} . \qquad \text{(VII, 3—14)}$$

Funcția de partiție rezultată diferă de (VII, 3—9) numai prin factorul 1/2. În consecință, la temperaturi ridicate, funcția de partiție pentru rotație a moleculelor biatomice homeonucleare și a celor poliatomice liniare simetrice este dată de expresia :

$$Z_r = \frac{8\pi^2 I\, kT}{2h^2} . \qquad \text{(VII, 3—15)}$$

În mecanica statistică clasică acest rezultat se explică cu ușurință. În adevăr, semnificativ este aici numărul complexionilor discernabili la care contribuie și rotația moleculelor. Dacă molecula este liniară nesimetrică, orientările A—A—B, B—A—A sînt distincte, pe cînd la o moleculă simetrică stările A—B—$\overset{*}{A}$, $\overset{*}{A}$—B—A sînt indiscernabile din cauză că nu se pot deosebi atomii identici A, $\overset{*}{A}$. Numărul complexionilor discernabili se reduce în ultimul caz la jumătate din cel ce corespunde sistemelor de molecule nesimetrice, ceea ce se oglindește în rezultatul obținut mai sus.

Numărul 2 care figurează la numitorul ecuației (VII, 3—15) se numește *număr* sau indice *de simetrie* și se însemnează cu σ. El este definit de numărul distinct de orientări indiscernabile ale moleculelor. Astfel, moleculelor biatomice heteronucleare și moleculelor poliatomice liniare nesimetrice le revine un număr de simetrie egal cu unitatea. Moleculele biatomice homeonucleare și poliatomice liniare simetrice au numărul de simetrie $\sigma = 2$. La moleculele poliatomice neliniare, numărul de simetrie se poate obține din analiza formulelor structurale ale acestora. Astfel, moleculele : H_2O, are numărul de simetrie egal cu 2, NH_3 egal cu 3, pentru C_2H_4, egal cu 4, pentru CH_4 este egal cu 12 ca și pentru C_6H_6.

În urma introducerii numărului de simetrie, funcția de partiție pentru rotație la temperaturi ridicate a oricăror molecule liniare (simetrice și nesimetrice) este dată de ecuația :

$$Z_r = \frac{8\pi^2 I kT}{\sigma h^2}, \qquad \text{(VII, 3—16)}$$

în care $\sigma = 2$ pentru moleculele simetrice și $\sigma = 1$ pentru celelalte.

Moleculele poliatomice neliniare pot fi asimilate cu un rotator rigid asimetric (giroscop asimetric) a cărui energie cinetică ε_r, în aproximația clasică, este dată de relația :

$$\varepsilon_r = \frac{1}{2}[I_x\omega_x^2 + I_y\omega_y^2 + I_z\omega_z^2],$$

în care ω_x, ω_y, ω_z sînt vitezele unghiulare de rotație în jurul celor 3 axe pricipale iar I_x, I_y, I_z sînt momentele principale de inerție. Momentele unghiulare în jurul axelor, L_x, L_y, L_z fiind respectiv egale cu $I_x\,\omega_x$, $I_y\,\omega_y$, $I_z\omega_z$, relația precedentă poate fi scrisă sub forma :

$$\varepsilon_r = \frac{L_x^2}{2I_x} + \frac{L_y^2}{2I_y} + \frac{L_z^2}{2I_z}. \qquad \text{(VII, 3—17)}$$

Această expresie nu poate fi introdusă în integrala din spațiul fazelor deoarece nu există trei coordonate de configurație conjugate cu momentele L_x, L_y, L_z. De aceea, o deducere riguroasă a funcției de partiție pentru rotație, utilizînd expresia precedentă a energiei, nu este posibilă. Se poate ajunge însă la un rezultat corect pe o cale intuitivă simplă, considerînd mai întîi numai integrala în raport cu momentele unghiulare :

$$\iiint_{-\infty}^{+\infty} e^{-\left(\frac{L_x^2}{2I_xkT} + \frac{L_y^2}{2I_ykT} + \frac{L_z^2}{2I_zkT}\right)} dL_x dL_y dL_z =$$

$$= (2\pi I_x kT)^{1/2}(2\pi I_y kT)^{1/2}(2\pi I_z kT)^{1/2}, \qquad \text{(VII, 3—18)}$$

a cărei contribuție este astfel egală cu produsul $(2\pi I_x kT)^{1/2}\,(2\pi I_y kT)^{1/2}\times$ $\times(2\pi I_z kT)^{1/2}$. Pentru a integra și asupra coordonatelor de configurație se alege o axă de rotație în moleculă. O rotație completă în jurul acesteia contribuie cu factorul 2π. Integrarea pentru toate orientările posibile *ale axei* contribuie la rîndul său cu factorul 4π. Pentru toate orientările posibile *ale moleculei*, contribuția este deci egală cu factorul $8\pi^2$. Introducînd numărul de simetrie σ și factorul h^3, se obține funcția de partiție:

$$Z_r = \frac{8\pi^2}{\sigma h^3}(2\pi I_x kT)^{1/2}(2\pi I_y kT)^{1/2}(2\pi I_z kT)^{1/2} =$$

$$= \frac{\pi^{1/2}}{\sigma}\left(\frac{8\pi^2 I_x kT}{h^2}\right)^{1/2}\left(\frac{8\pi^2 I_y kT}{h^2}\right)^{1/2}\left(\frac{8\pi^2 I_z kT}{h^2}\right)^{1/2}. \qquad \text{(VII, 3—19)}$$

De observat că la fiecare grad de rotație liberă revine un factor $\left(\frac{8\pi^2 IkT}{h^2}\right)^{1/2}$ ca și în funcția de partiție a rotatorului bidimensional tratat mai înainte dar la rotatorul tridimensional se mai adaugă factorul $\pi^{1/2}$.

Punînd: $\frac{h^2}{8\pi^2 I_x k} = \Theta_{r_1}$, $\frac{h^2}{8\pi^2 I_y k} = \Theta_{r_2}$, $\frac{h^2}{8\pi^2 I_z k} = \Theta_{r_3}$, ecuația (VII, 3—19) ia forma:

$$Z_r = \frac{\pi^{1/2}}{\sigma}\left(\frac{T^3}{\Theta_{r_1}\Theta_{r_2}\Theta_{r_3}}\right)^{1/2}, \qquad \text{(VII, 3—20)}$$

Θ_{r_1}, Θ_{r_2}, Θ_{r_3}, fiind temperaturile caracteristice de rotație.

Deducerea riguroasă a funcției rotaționale, de partiție a rotatorului asimetric se poate face exprimînd energia cinetică ε_r a acestuia în raport cu unghiurile lui Euler[1]. Calculele necesare în acest scop sînt desfășurate în Apendice.

Moleculele poliatomice care conțin o axă de simetrie de ordinul $n \geqslant 3$ sînt asimilabile cu un rotator simetric (giroscop simetric), în care două momente de inerție sînt egale: $I_x = I_y \neq I_z$. Funcția rotațională de partiție se obține din (VII, 3—19) punînd $I_x = I_y$:

$$Z_r = \frac{\pi^{1/2}}{\sigma}\frac{8\pi^2 I_x kT}{h^2}\left(\frac{8\pi^2 I_z kT}{h^2}\right)^{1/2}. \qquad \text{(VII, 3—21)}$$

În aproximația cuantică, energia rotatorului asimetric este dată de relația:

$$\varepsilon_r = \frac{h^2}{8\pi^2}\left[\left(\frac{1}{2I_x} - \frac{1}{2I_y}\right)J(J+1) + \left(\frac{1}{I_z} - \frac{1}{2I_z} - \frac{1}{2I_y}\right)W\right] \qquad \text{(VII, 3—22)}$$

[1] Apendicii X și XI.

în care W este o funcţie complicată [1] de I_x, I_y, I_z, cu $2J+1$ valori. Nu vom urmări deducerea funcţiei corespunzătoare de partiţie.

Energia unui rotator simetric este dată de expresia:

$$\varepsilon_r = \frac{h^2}{8\pi^2}\left[\frac{1}{I_x}J(J+1) + \left(\frac{1}{I_z}-\frac{1}{I_x}\right)K^2\right] \qquad \text{(VII, 3—23)}$$

în care numărul cuantic K este legat de J prin relaţia $J=K+S$, unde S este numărul cuantic de spin. La integrarea funcţiei de partiţie în raport cu J se va lua ca limită inferioară a acestuia $J_{\min}(J_{\min}+1)=K^2$. Formînd expresia funcţiei de partiţie, putem scrie:

$$Z_r = \frac{1}{\sigma}\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{h^2}{8\pi^2 kT}\left(\frac{1}{I_z}-\frac{1}{I_x}\right)K^2}\left[\int_{-\infty}^{+\infty}(2J+1)\,e^{-\frac{h^2}{8\pi^2 I_x kT}J(J+1)}\,dJ\right]dK. \qquad \text{(VII, 3—24)}$$

Desfăşurînd calculele, rezultă succesiv:

$$\int_{J\min}^{\infty}(2J+1)\,e^{-\frac{h^2}{8\pi^2 I_x kT}J(J+1)}\,dJ = \frac{8\pi^2 I_x kT}{h^2}\,e^{-\frac{h^2}{8\pi^2 I_x kT}K^2} \qquad \text{(VII, 3—25)}$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{h^2}{8\pi^2 kT}\left(\frac{1}{I_z}-\frac{1}{I_x}\right)K^2} e^{-\frac{h^2}{8\pi^2 I_x kT}K^2}\,dK = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{h^2}{8\pi^2 I_z kT}K^2}\,dK = \pi^{1/2}\left(\frac{8\pi^2 I_z kT}{h^2}\right)^{1/2}.$$

Se obţine, pentru funcţia de partiţie, expresia:

$$Z_r = \frac{\pi^{1/2}}{\sigma}\frac{8\pi^2 I_x kT}{h^2}\left(\frac{8\pi^2 I_z kT}{h^2}\right)^{1/2}. \qquad \text{(VII, 3—26)}$$

Este identică cu (VII, 3—21) dedusă în aproximaţia clasică.

Formînd expresia energiei de rotaţie a rotatorului asimetric E_r, pentru temperaturi ridicate la care este valabilă formula (VII, 3—19) se obţine:

$$E_r = RT^2\frac{\partial \ln Z_r}{\partial T} = RT^2\frac{3}{2T} = 3\frac{RT}{2}, \qquad \text{(VII, 3—27)}$$

valoare identică cu E_{tr}, care confirmă principiul echipartiţiei energiei. Acelaşi rezultat se obţine şi pentru energia E_r a unui gaz format din molecule asimilabile cu un rotator simetric, utilizînd Z_r din (VII, 3—20). Pentru rotatorul rigid, se obţine din (VII, 3—4) sau (VII, 3—15);

$$E_r = 2\frac{RT}{2}, \qquad \text{(VII, 3—28)}$$

în concordanţă cu faptul că rotatorul rigid dispune numai de două grade de libertate.

[1] G. Herzberg, „Infra-Red and Raman Spectra of Polyatomic Molecules", New York, 1950, p. 46.

4. FUNCȚII DE PARTIȚIE VIBRAȚIONALE

Ca și la studiul funcțiilor de partiție rotaționale, vom considera mai întîi funcția de partiție vibrațională a moleculelor biatomice și ulterior a moleculelor poliatomice.

Din punct de vedere vibrațional, molecula biatomică este asimilabilă cu un oscilator armonic a cărui masă este egală cu masa redusă μ a moleculei. În adevăr, energia potențială ε_p a moleculei depinde de diferența x_1-x_2 dintre distanțele x_1, x_2 ale celor doi atomi de la poziția de echilibru. În apropierea acesteia:

$$\varepsilon_p = \frac{1}{2!} k_1 (x_1-x_2)^2 + \frac{1}{3!} k_x (x_1-x_2)^3 + \ldots \qquad \text{(VII, 4—1)}$$

Termenul în x_1-x_2 lipsește deoarece pentru $x_1-x_2 = 0$ energia potențială este minimă. Pentru elongații mici, dezvoltarea poate fi oprită la primul termen

$$\varepsilon_p = \frac{1}{2} k_1 (x_1-x_2)^2.$$

Ecuațiile corespunzătoare ale mișcării sînt:

$$m_1 \ddot{x}_1 = -k_1(x_1-x_2); \; m_2 \ddot{x}_2 = -k_2(x_2-x_1).$$

Împărțind prima ecuație prin m_1, a doua prin m_2 și scăzînd a doua ecuație din prima, se obține:

$$\ddot{x}_1 - \ddot{x}_2 = -\left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}\right) k_1 (x_1-x_2). \qquad \text{(VII, 4—2)}$$

Însemnînd diferența x_1-x_2 cu x și introducînd masa redusă μ, definită prin relația:

$$\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} = \frac{1}{\mu},$$

se obține ecuația:

$$\ddot{x} = -\frac{k_1}{\mu} x. \qquad \text{(VII, 4—3)}$$

Este ecuația diferențială a unui oscilator armonic de masă μ.
Soluția sa este:

$$x = x_0 \sin \sqrt{\frac{k_1}{\mu}} (t-t_0),$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

iar frecvența de vibrație ν:

$$\nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k_1}{\mu}}. \qquad \text{(VII, 4—4)}$$

În aproximația clasică, energia oscilatorului armonic este dată de ecuația:

$$\varepsilon_v = \frac{p^2}{2\mu} + \frac{k_1}{2}q^2, \qquad \text{(VII, 4—5)}$$

în care p este momentul liniar, iar prin q am însemnat acum elongația. Aplicînd expresiei funcției vibraționale de partiție Z_v:

$$Z_v = \sum e^{-1/kT\left(\frac{p^2}{2\mu} + \frac{k_1}{2}q^2\right)}, \qquad \text{(VII, 4—6)}$$

unde $g=1$, procedeul clasic utilizat în cazurile precedente, aceasta devine:

$$Z_v = \frac{1}{h}\int_{-\infty}^{+\infty}\int e^{-\frac{1}{kT}\left(\frac{p^2}{2\mu} + \frac{k_1}{2}q^2\right)} dp\ dq. \qquad \text{(VII, 4—7)}$$

Constanta h este introdusă pentru a nu altera rezultatul în urma multiplicării cu acțiunea $dp\ dq$, care reprezintă elementul de volum în spațiul fazelor. Integrînd și ținînd seama de (VII, 4—4), rezultă expresia clasică a funcției de partiție vibrațională a oscilatorului armonic:

$$Z_v = \frac{kT}{h\nu}. \qquad \text{(VII, 4—8)}$$

Vom introduce și aici un parametru Θ_v numit *temperatură caracteristică de vibrație*, definită prin relația:

$$\Theta_v = \frac{h\nu}{k}. \qquad \text{(VII, 4—9)}$$

Funcția de partiție Z_v poate fi scrisă deci sub forma:

$$Z_v = \frac{T}{\Theta_v}. \qquad \text{(VII, 4—10)}$$

În aproximația cuantică, energia oscilatorului armonic[1] este dată de formula:

$$\varepsilon_v = \left(n + \frac{1}{2}\right)h\nu, \qquad \text{(VII, 4—11)}$$

[1] Vol. I, 1, p. 298.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

unde n, numărul cuantic de vibrație, poate lua valori întregi și pozitive: 0, 1, 2,... Cantitatea $1/2\ h\nu$ reprezintă energia ε_0 a celui mai coborît nivel, cînd $n = 0$. Înlocuind ecuația (VII, 4—11) prin ecuația echivalentă:

$$\varepsilon_v - \varepsilon_0 = nh\nu$$

și raportînd energia oscilatorului la energia de zero ($\varepsilon_0 = 0$), formula energiei de vibrație devine:

$$\varepsilon_v = nh\nu, \qquad \text{(VII, 4—12)}$$

de care ne vom folosi în cele ce urmează. Degenerarea g fiind egală cu unitatea, se obține, dezvoltînd expresia definitorie a funcției de partiție:

$$Z_v = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-n\frac{h\nu}{kT}} = 1 + e^{-\frac{h\nu}{kT}} + e^{-2\frac{h\nu}{kT}} + e^{-3\frac{h\nu}{kT}} + \ldots \qquad \text{(VII, 4—13)}$$

Se obține o serie geometrică al cărei prim termen este unitatea iar rația $e^{-h\nu/kT}$; din însumarea sa rezultă:

$$Z_v = (1 - e^{-h\nu/kT})^{-1} \qquad \text{(VII, 4—14)}$$

sau:

$$Z_v = \frac{e^{\frac{h\nu}{kT}}}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}. \qquad \text{(VII, 4—15)}$$

Introducînd temperatura caracteristică de vibrație, aceste ultime ecuații devin:

$$Z_v = (1 - e^{-\Theta_v/T})^{-1}, \qquad \text{(VII, 4—16)}$$

$$Z_v = \frac{e^{\Theta_v/T}}{e^{\Theta_v/T} - 1}. \qquad \text{(VII, 4—17)}$$

Aceste ecuații își dovedesc utilitatea mai ales în teoria capacității calorifice a gazelor. Ecuațiile (VII, 4—14)—(VII, 4—17) reprezintă expresii cuanto-mecanice ale funcției de partiție vibrațională a oscilatorului armonic.

Comparînd rezultatele (VII, 4—8) și (VII, 4—15) sau (VII, 4—10) și (VII, 4—17) apare profunda deosebire dintre expresiile clasice ale funcției de partiție vibrațională a oscilatorului armonic și expresiile sale cuantice. Superioritatea acestora din urmă reiese deosebit de clar dacă se compară energia dedusă din (VII, 4—8), (VII, 4—10) cu cea dedusă din (VII, 4—15), (VII, 4—17), cu ajutorul ecuației (VII, 1—2). Astfel, din primele două ecuații rezultă:

$$E_v = 2\frac{RT}{2}, \qquad \text{(VII, 4—18)}$$

ceea ce era de aşteptat deoarece în expresia energiei ε_v din (VII, 4—18) figurînd doi termeni pătratici, oscilatorul armonic posedă două grade de libertate. Din (VII, 4—15) şi (VII, 4—17) se obţine :

$$E_v = RT \frac{\frac{h\nu}{kT}}{e^{h\nu/kT}-1} \qquad \text{(VII, 4—19)}$$

sau :

$$E_v = RT \frac{\frac{\Theta_v}{T}}{e^{\Theta_v/T}-1}. \qquad \text{(VII, 4—20)}$$

La temperaturi joase produsul RT se dovedeşte prea mare faţă de energia reală a unor gaze formate din molecule biatomice ca H_2, O_2, N_2. Cum însă la aceste temperaturi $e^{h\nu/kT}$ ca şi $e^{h\nu/kT}-1$ au valori mari, valoarea energiei E_v din (VII, 4—19) este mult redusă faţă de cea din (VII, 4—18), în perfect acord cu experienţa. Ecuaţiile (VII, 4—19) şi (VII, 4—20) redau de asemenea cantitativ datele experimentale, aşa cum se va arăta în cadrul teoriei capacităţii calorifice a gazelor.

La temperaturi ridicate (cînd $T \to \infty$), dezvoltînd exponenţiala din (VII, 4—19) sau (VII, 4—20) şi reţinînd numai primii doi termeni din dezvoltare se regăseşte ecuaţia (VII, 4—18) : numai la temperaturi ridicate gradele de libertate pentru vibraţie sînt complet activate şi totalitatea moleculelor ocupă nivele superioare de energie. Cu cît temperatura scade, cu atît numărul acestor molecule se micşorează, iar energia E_v se reduce.

Dacă expresiile funcţiilor de partiţie deduse în aproximaţia clasică pentru translaţia şi rotaţia moleculelor se dovedesc apropiate sau uneori identice cu cele obţinute în aproximaţia cuantică, se datoreşte faptului că în translaţie şi rotaţie nivelele succesive de energie sînt aşa de apropiate încît sînt ocupate de molecule deja la temperatura ordinară sau la temperaturi încă mai coborîte. Gradele de libertate sînt astfel repede activate şi principiul echipartiţiei energiei se aplică într-un domeniu larg de temperatură. În energia de vibraţie, diferenţa dintre nivelele succesive de energie este mare şi la temperaturi joase, moleculele se distribuie pe foarte puţine nivele : gradele de libertate pentru vibraţie nu sînt complet activate şi principiul echipartiţiei energiei nu mai este valabil.

Energia de vibraţie a unei molecule poliatomice este dată de suma :

$$\varepsilon_v = n_1 h\nu_1 + n_2 h\nu_2 + \ldots 2n_i h\,\nu_i + \ldots \qquad \text{(VII, 4—21)}$$

în care $\nu_1, \nu_2, \ldots \nu_i \ldots$ sînt frecvenţele *vibraţiilor normale*[1] iar $n_1, n_2 \ldots n_i \ldots$ sînt numere cuantice de vibraţie. Într-o moleculă formată din n atomi, aceştia dispun de 3 n direcţii de mişcare din care, în moleculele neliniare, 6 revin mişcărilor de translaţie şi rotaţie iar în moleculele liniare, 5 (3 de translaţie şi 2 de rotaţie). Rămîn astfel $3n-6$ direcţii de vibraţie în moleculele neliniare şi $3n-5$ în cele liniare, la care corespund tot atîtea vibraţii

[1] Privitor la determinarea vibraţiilor normale : vol. I, 2, p. 490.

normale. La expresia energiei din (VII, 4—21) corespunde funcția de partiție:

$$Z_v = \sum e^{-\frac{n_1 h\nu_1 + n_2 h\nu_2 + \ldots}{kT}} = \sum e^{-\frac{n_1 h\nu_1}{kT}} \sum e^{-\frac{n_2 h\nu_2}{kT}} \cdots \sum e^{-\frac{n_i h\nu_i}{kT}} \cdots \quad \text{(VII, 4—22)}$$

Fiecare din sume fiind de forma (VII, 4—13), reprezintă funcția de partiție a unui oscilator armonic, dată de ecuațiile (VII, 4—14) sau (VII, 4—15). Funcția de partiție vibrațională a unei molecule poliatomice, formată din n atomi, poate fi scrisă deci sub forma:

$$Z_v = \prod_i \left(1 - e^{-\frac{h\nu_i}{kT}}\right)^{-1}, \qquad \text{(VII, 4—23)}$$

numărul frecvențelor vibrațiilor normale fiind egal cu $3n-6$ pentru moleculele neliniare și $3n-5$ pentru cele liniare. Dacă una din vibrațiile normale este degenerată, îi corespund două frecvențe identice.

Introducînd temperatura caracteristică de vibrație Θ_i, ecuația precedentă devine:

$$Z_v = \prod_i (1 - e^{-\Theta_i/T})^{-1} = \prod \frac{e^{\frac{\Theta_i}{T}}}{e^{\frac{\Theta_i}{T}} - 1} \qquad \text{(VII, 4—24)}$$

La temperaturi ridicate factorii din produsul (VII, 4—23) iau forma din (VII, 4—8) cînd rezultă:

$$Z_v = \prod_i \frac{kT}{h\nu_i} = \frac{(kT)^f}{h^f \nu_1 \nu_2 \ldots \nu_f}, \qquad \text{(VII, 4—25)}$$

unde $f = 3n-6$ sau $3n-5$ după cum molecula este neliniară sau liniară. Introducînd temperatura caracteristică de vibrație Θ_i, se obține ecuația echivalentă:

$$Z_v = \prod_i \frac{T}{\Theta_i} = \left(\frac{T}{\Theta_i}\right)^f. \qquad \text{(VII, 4—26)}$$

Luînd în considerare numai cîte un factor din produsele (VII, 4—23 —(VII, 4—26) regăsim expresiile corespunzătoare ale funcției de partiție a oscilatorului armonic.

La cele mai multe molecule, frecvențele de vibrație sînt în jur de $5 \cdot 10^{12} s^{-1}$. Funcția de partiție care corespunde unei asemenea vibrații nor-

BCU IAȘI CENTRALA UNIVERSITARĂ LIBRARY

male, la temperatura de 300°K, calculată după formula (VII, 4—8) are valoarea :

$$\frac{1{,}38 \cdot 10^{-16} \cdot 3 \cdot 10^{2}}{6{,}67 \cdot 10^{-27} \cdot 5 \cdot 10^{12}} \sim 1{,}2$$

apropiată de unitate. La temperaturi mai coborîte, valoarea este încă mai aproape de unitate. O eroare în atribuirea frecvenţelor la diferite vibraţii normale nu afectează sensibil rezultatele calculelor.

5. FUNCŢIA DE PARTIŢIE A OSCILATORULUI ANARMONIC

Cînd vibraţiile atomilor din moleculă au caracter armonic sau au amplitudini foarte mici, ecuaţia (VII, 4—1) poate fi redusă la forme simple :

$$\varepsilon_p = \frac{k_1}{2} q^2. \qquad \text{(VII, 5—1)}$$

În aproximaţia cuantică energia este dată atunci de (VII, 4—11). Dacă însă vibraţiile nu sînt armonice, trebuie să se ia în calcul şi alţi termeni din ecuaţia (VII, 4—1) în afară de termenul pătratic. În aceste condiţii se obţine o expresie cuantică mai complicată pentru energia ε_v :

$$\varepsilon_v = \left(n + \frac{1}{2}\right) h\nu - \left(n + \frac{1}{2}\right)^2 xh\nu + \left(n + \frac{1}{2}\right)^3 yh\nu + \ldots, \qquad \text{(VII, 5—2)}$$

în care x, y, ... sînt *constante de anarmonicitate*. Frecvenţa ν este numită frecvenţă de echilibru a moleculei şi corespunde la deplasări mici ale atomilor constituenţi. Sistemul reprezintă un oscilator anarmonic.

Ca o aproximaţie a energiei oscilatorului anarmonic, se pot reţine din dezvoltarea (VII, 5—2) numai primii doi termeni :

$$\varepsilon_v = \left(n + \frac{1}{2}\right) h\nu - \left(n + \frac{1}{2}\right)^2 xh\nu \qquad \text{(VII, 5—3)}$$

sau, raportînd nivelele de energie la $\varepsilon_0 = \frac{1}{2} h\nu$:

$$\varepsilon_v = (n - n^2 x) h\nu. \qquad \text{(VII, 5—4)}$$

Utilizînd această din urmă expresie pentru energie, funcţia de partiţie Z_{an} a oscilatorului anarmonic este :

$$Z_{an} = \sum e^{-h\nu/kT(n-n^2x)} = \sum e^{-\Theta_v/T(n-n^2x)}, \qquad \text{(VII, 5—5)}$$

în care Θ_v reprezintă temperatura caracteristică de vibraţie. Integrala obţinută de la suma (VII, 5—5) nu poate fi efectuată pe cale elementară

deoarece limita sa superioară depinde de x. Renunțînd la desfășurarea calculelor [1] care sînt complicate, redăm numai rezultatul:

$$Z_{an} = \frac{T}{\Theta_v} + 2x\left(\frac{T}{\Theta_v}\right)^2 + \frac{1}{2} + \frac{1}{12}\frac{\Theta_v}{T}(1-x)e^{-\Theta_v/2T(1-x/2)} \qquad \text{(VII, 5—6)}$$

Dezvoltînd exponențiala și grupînd termenii în x se obține expresia:

$$Z_{an} = \frac{T}{\Theta_v} + \frac{1}{2} + \frac{1}{12}\frac{\Theta_v}{T} + x\left[2\left(\frac{T}{\Theta_v}\right)^2 - \frac{1}{12}\frac{\Theta_v}{T}\right] + x^2[\ ], \qquad \text{(VII, 5—7)}$$

în care primul termen reprezintă funcția de partiție a oscilatorului armonic. În tabloul VII—3 sînt date temperaturile caracteristice de vibrație pentru cîteva gaze formate din molecule biatomice. Temperaturile caracteristice Θ_v au în general valori mari. Termenii în Θ_v/T nu pot fi deci neglijați ci cel mult termenii care conțin puteri superioare ale corecției de anarmonicitate.

TABLOUL VII—3

Temperaturile caracteristice de vibrație ale cîtorva gaze formate din molecule biatomice

Gazul	Θ_v, °K	Gazul	Θ_v, °K	Gazul	Θ_v, °K
H_2	6 210	CO	3 070	Cl_2	810
N_2	3 340	NO	2 690	Br_2	470
O_2	2 230	HCl	4 140	I_2	310

6. INFLUENȚA DILATĂRII MOLECULELOR ȘI A ANARMONICITĂȚII VIBRAȚIILOR ASUPRA ROTAȚIEI

În paragrafele 3 și 4 s-a presupus că moleculele se comportă ca rotatori rigizi sau în raport cu vibrațiile normale, ca oscilatori armonici. În realitate aceste cerințe nu sînt riguros îndeplinite.

În adevăr, prin ridicarea temperaturii, crește viteza de rotație a moleculei și odată cu aceasta, forța centrifugă. Se produce o dilatare a moleculei iar ca urmare, o tensiune care contribuie la creșterea energiei potențiale a acesteia.

Totodată, prin creșterea chiar a amplitudinii vibrațiilor armonice, se mărește momentul mediu de inerție, calculat pentru o perioadă de vibrație. Din cauza anarmonicității vibrațiilor se produce o deplasare a centrului de vibrație spre exteriorul moleculei însoțită de asemenea de o creștere a momentului mediu de inerție.

Așa cum reiese din formula (VII, 5—4), anarmonicitatea vibrațiilor produce de cele mai multe ori, o micșorare a frecvenței vibrațiilor superioare care nu mai rămîne proporțională cu numărul cuantic de vibrație.

Pentru a determina corecția energiei rotatorului ca urmare a celor trei efecte schițate mai înainte, mișcările de rotație și vibrație trebuie tratate simultan. Calculele sînt, în general, complicate și nu pot fi efectuate decît pentru molecule biatomice, iar atunci numai cu aproximația atinsă prin metoda perturbațiilor. Fără a intra în detaliile de calcul[2], vom menționa doar rezultatele obținute.

---

[1] Calcule desfășurate pot fi găsite în: A. EUCKEN, „Lehrbuch der chemischen Physik", II, 1, Leipzig, 1950, p. 270.

[2] Detalii de calcul: A. EUCKEN, op. cit., I, p. 425.

În urma dilatării moleculei din cauza forței centrifuge (primul efect), energia rotatorului devine:

$$\frac{h^2}{8\pi^2 I} J(J+1)\left[1 - \frac{h^2}{4\pi^2 I r_0^2 k_1} J(J+1)\right]\cdots, \qquad \text{(VII, 6—1)}$$

unde r_0 este raza moleculei pentru energia potențială minimă, iar k_1 constanta elastică din ecuația (VII, 4—1). Primul termen din (VII, 6—1) reprezintă energia rotatorului rigid, iar termenul pătratic în $J(J+1)$, corecția de dilatare corespunzătoare.

Următoarea expresie redă influența celui de-al doilea efect asupra energiei de rotație:

$$\left(n+\frac{1}{2}\right)h\nu \cdot \frac{h^2}{8\pi^2 I} J(J+1)\left[\frac{3}{k_1 r_0^2} + \frac{k_2}{k_1^2 r_0}\right]. \qquad \text{(VII, 6—2)}$$

Termenul în $3/k_1 r_0^2$ reprezintă variația energiei de rotație la vibrații pur armonice. Termenul în $k_2/k_1^2 r_0$ redă influența anarmonicității. Semnificarea constantei k_2 reiese din ecuația (VII, 4—1). Cum termenul al doilea din paranteză este adesea mai mare numeric decît primul, are loc o micșorare a energiei de rotație cînd energia de vibrație crește.

Expresia următoare redă influența anarmonicității vibrațiilor:

$$\left(n+\frac{1}{2}\right)h\nu\left\{1 - \left[5\left(\frac{k_2}{k_1}\right)^2 - \frac{k_3}{k_1}\right]\left(n+\frac{1}{2}\right)\frac{h\nu}{48\mu}\right\}\cdots \qquad \text{(VII, 6—3)}$$

În afară de termenul pentru oscilatorul armonic, ecuația mai conține un termen pătratic în $\left(n+\frac{1}{2}\right)$. Luînd un număr mai mare de termeni din ecuația (VII, 4—2) pentru energia potențială, nivelele de energie nu mai rămîn echidistante. Experiența arată că coeficientul lui $\left(n+\frac{1}{2}\right)^2$ este totdeauna negativ și deci frecvența de vibrație scade.

Pentru a pune bazele unui calcul exact al mărimilor calorifice (energie totală, capacități calorifice) în măsura în care ele depind de rotația și vibrația internă a moleculelor, ar urma acum ca expresia energiei obținută prin însumarea ecuațiilor (VII, 6—1) — (VII, 6—3), să fie introdusă în formula funcției de partiție:

$$Z = \sum g_i e^{-\varepsilon_i/kT}.$$

Este evident că evaluarea sumei comportă calcule laborioase și complicate chiar și în urma înlocuirii sale prin integrale iar termenii corectivi prin mărimi medii. Prezentarea calculelor depășește cadrul acestei lucrări. Dealtfel, efectuarea amănunțită a calculelor nici nu se pune deoarece rezultatele acestora pentru gazele obișnuite formate din molecule biatomice sînt tabelate[1]. Mai importantă este cunoașterea ordinului de mărime al corecțiilor datorate efectelor schițate mai sus. Această problemă va fi reluată, cu mai mult folos, în cadrul teoriei capacităților calorifice ale gazelor.

7. DESPRE ROTAȚIA INTERNĂ

În molecule ca $H_3C—CH_3$, $H_2ClC—CCl_2H$, $H_3C—CCl_3$, $H_3C—OH$ una dintre mișcările interne posibile este rotația unuia din grupele de atomi în raport cu celălalt grup, în jurul legăturii simple, marcată printr-o liniuță în formulele de mai sus. O asemenea mișcare este numită *rotație internă*. Se întîlnește la numeroase substanțe organice care posedă un cadru

[1] Spre exemplu în LANDOLT-BÖRNSTEIN: „Tabellen", ediția a VI-a, tabela 332.

rigid de care este legat un grup de atomi asimilabil cu un rotator simetric H_3C-, Cl_3-C, ... în care două momente de inerție, în raport cu axa rotatorului, sînt egale.

Cea mai simplă moleculă care prezintă rotație internă este etanul CH_3-CH_3. Pînă în 1936 se admitea că *rotația* unei grupe CH_3 în jurul legăturii C—C din etan este *liberă*, fără restricție. Deși, așa cum vom arăta mai jos, acest punct de vedere a trebuit să se schimbe, vom considera mai întîi consecințele rotației complet libere. Contribuția sa la funcția de partiție a moleculei poate fi ușor dedusă prin metoda clasică. Dacă φ este unghiul de rotație în jurul axei rotatorului, I_1, I_2 momentele de inerție ale fiecărui grup rotitor (în etan sînt egale între ele) iar p_1, p_2 momentele de rotație ale celor două grupe, energia de rotație internă ε_{r_i} ia valoarea:

$$\varepsilon_{r_i} = \frac{p_1^2}{2I_1} + \frac{p_2^2}{2I_2}. \qquad \text{(VII, 7—1)}$$

Dar, conform teoremelor din mecanică:

$$I_1\omega_1 = p_1,\ I_2\omega_2 = p_2,\ I_1\omega_1 = I_2\omega_2 = p_\varphi.$$

Din aceste relații rezultă:

$$\varepsilon_{r_i} = \frac{p_\varphi^2}{2}\left(\frac{1}{I_1} + \frac{1}{I_2}\right).$$

Mărimea din paranteză reprezintă valoarea inversă a momentului de inerție redus al rotatorului pe care-l vom însemna cu I_r. Expresia energiei de liberă rotație internă ia forma:

$$\varepsilon_{r_i} = \frac{p_\varphi^2}{2I_r}. \qquad \text{(VII, 7—2)}$$

Atunci, funcția de partiție Z_{r_i} în aproximația clasică, fără factorul de simetrie, este:

$$Z_{r_i} = \frac{1}{h}\int_0^{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{p_\varphi^2}{2I_r kT}}\, d\varphi dp_\varphi. \qquad \text{(VII, 7—3)}$$

Efectuînd integrarea și introducînd factorul de simetrie internă σ_i rezultă:

$$Z_{r_i} = \frac{(8\pi^3 I_r kT)^{1/2}}{\sigma_i h}. \qquad \text{(VII, 7—4)}$$

În cazul etanului, factorul de simetrie internă este 3, deoarece grupele metil au 3 poziții echivalente într-o rotație completă în jurul axei C—C.

Tratarea clasică a liberei rotaţii interne a fost extinsă în cazul general al unei molecule cu mai multe grade de libertate pentru libera rotaţie internă[1]. Deoarece rotaţia riguros liberă nu se întîlneşte nici în forma simplă prezentată mai înainte, nu este cazul să se abordeze tratarea cazului general al mai multor asemenea grade de libertate.

Ipoteza iniţial admisă că cele două grupe metil rotesc liber în etan în jurul axei C—C nu a fost confirmată de datele experimentale. Funcţiile de partiţie calculate pe baza liberei rotaţii interne duc la mărimi termodinamice (entropie, capacitate calorifică) diferite de cele observate. Discrepanţe similare au fost găsite la molecule în care rotaţia internă liberă era de aşteptat, printre care n- şi izobutan, metil- şi dimetilanilină, alcool metilic, etilic şi izopropilic etc... A trebuit deci ca în locul rotaţiei interne libere să se admită o *rotaţie internă frînată.*

Pentru determinarea funcţiei de partiţie a unei molecule în care există grupe supuse rotaţiei interne frînate trebuie să se cunoască mai întîi *potenţialul de frînare* în funcţie de unghiul de rotaţie. Condiţiile generale pe care urmează să le îndeplinească această funcţie pot fi deduse considerînd cazul simplu al moleculei de etan. Să presupunem, pentru intuirea fenomenului, că frînarea rotaţiei este datorată repulsiei reciproce dintre atomii de hidrogen din cele două grupe CH_3. Dacă grupele rotesc în jurul axei C—C, repulsia atinge valoarea maximă cînd atomii din cele două grupe sînt opuşi unul altuia (poziţia de acoperire). Continuînd rotaţia, repulsia scade pînă ce atomii de hidrogen dintr-o grupă ajung în dreptul bisectoarelor unghiurilor dintre atomii din cealaltă grupă (poziţie de mijloc) cînd repulsia ajunge la valoarea minimă. Apoi, repulsia începe să crească şi după o rotaţie egală cu $2\pi/3$ de la poziţia anterioară de acoperire ajunge din nou la valoarea maximă. Maximele repulsiei se repetă deci la intervale de $\frac{2\pi}{3}$ şi la fel minimele dintre ele (fig. VII—1).

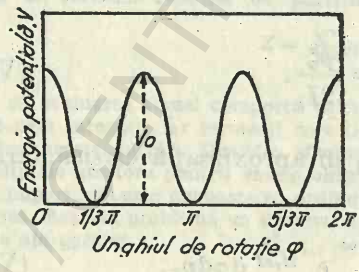


Fig. VII—1. — Rotaţia internă a etanului şi bariera de potenţial.

În general, funcţia potenţial V a unui rotator cu rotaţie internă frînată care într-o rotaţie completă trece prin n poziţii echivalente poate fi reprezentată satisfăcător printr-o expresie de forma:

$$V = \frac{1}{2} V_0(1-\cos n\varphi), \qquad \text{(VII, 7—5)}$$

[1] H. S. Taylor, S. Glasstone, „A Treatise on Physical Chemistry", I, New York, 1947, p. 591, în capitolul redactat de J. G. Aston, S. Glasstone, „Theoretical Chemistry". Toronto, New York, London, 1948, p. 412.

în care φ este unghiul de rotație, iar V_0 înălțimea maximă a barierei de potențial. Numărul pozițiilor echivalente n dintr-o rotație completă este identic cu numărul de simetrie internă σ_i iar ecuația precedentă devine:

$$V = \frac{1}{2} V_0 (1 - \cos \sigma_i \varphi). \qquad \text{(VII, 7—6)}$$

În cazul etanului, σ_i este egal cu 3 și expresia potențialului de frînare ia forma:

$$V = \frac{1}{2} V_0 (1 - \cos 3\varphi). \qquad \text{(VII, 7—7)}$$

Această funcție este reprezentată grafic în figura VII—1.

Pentru a deduce funcția de partiție pentru rotația internă trebuie cunoscute nivelele de energie ale rotatorului frînat. Acestea pot fi determinate cu ajutorul ecuației lui Schrödinger. Pentru molecule de genul etanului, formate din rotatori simetrici, identici între ei, de care ne vom ocupa exclusiv, tratarea nu este dificilă. În adevăr, ecuația undelor pentru rotatorul frînat este identică cu ecuația rotatorului rigid[1], cu adăugarea doar a termenului pentru energia potențială V:

$$\frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial \psi}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2} + \frac{8\pi^2 I_r}{h^2} (E - V)\psi = 0, \qquad \text{(VII, 7—8)}$$

unde I_r reprezintă, ca și mai sus, momentul de inerție redus al grupului care rotește. În etan, rotația are loc în jurul unei axe C—C, deci funcția ψ nu mai depinde de ϑ. Ecuația undelor ia atunci forma simplă:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2} + \frac{8\pi^2 I_r}{h^2} (E - V)\psi = 0. \qquad \text{(VII, 7—9)}$$

Înlocuind potențialul V prin expresia sa din (VII, 7—6), se obține ecuația:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2} + \frac{8\pi^2 I_r}{h^2} \left[E - \frac{1}{2} V_0 (1 - \cos \sigma_i \varphi) \right] \psi = 0. \qquad \text{(VII, 7—10)}$$

Făcînd schimbarea de variabilă:

$$x = \frac{1}{2} \sigma_i \varphi, \qquad \text{(VII, 7—11)}$$

așa că funcția ψ să fie înlocuită prin funcția M:

$$M(x) = \psi(\varphi),$$

[1] Vol. I, 1, p. 291.

rezultă :

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2} = \frac{\sigma_i^2}{4} \frac{\partial^2 M}{\partial x^2}.$$

Ecuaţia (VII, 7—10) ia astfel forma :

$$\frac{\partial^2 M}{\partial x^2} + \frac{32\,\pi^2 I_r}{\sigma_i^2 h^2}\left[E - \frac{1}{2} V_0(1 - \cos 2x)\right] M = 0. \quad \text{(VII, 7—12)}$$

Introducînd mărimile a_r şi q definite prin relaţiile :

$$a_r = \frac{32\pi^2 I_r}{\sigma_i^2 h^2}\left(E - \frac{1}{2} V_0\right), \quad \text{(VII, 7—13)}$$

$$q = \frac{8\pi^2 I_r V_0}{\sigma_i^2 h^2}, \quad \text{(VII, 7—14)}$$

se obţine expresia :

$$\frac{\partial^2 M}{\partial x^2} + (a_r + 2q \cos 2x) M = 0, \quad \text{(VII, 7—15)}$$

cunoscută sub numele de *ecuaţia diferenţială a lui Mathieu.*

Soluţiile acestei ecuaţii au sens fizic numai pentru valorile întregi a_1, a_2.. ale mărimii a_r. Utilizînd aceste valori se pot calcula cu ajutorul ecuaţiei (VII, 7—13), valorile E_1, E_2..., care corespund nivelelor energiei sistemului. Pentru ca toate cele σ_i minime să fie echivalente, valorile energiei E care corespund funcţiilor de undă cu simetrie corectă se obţin selecţionînd numai valorile pare ale mărimii a_r. Aceste valori sînt tabelate[1] pînă la al şaptelea nivel, pentru valorile q rotunjite. de la 0 la 40.

Cunoscînd energia E pentru rotaţia frînată se poate calcula funcţia de partiţie, însumînd termenii $e^{-E/kT}$ şi utilizînd valorile energiei E calculată în modul descris. Nivelele de energie ale rotatorului frînat nu sînt degenerate şi astfel $g = 1$.

Cazul cînd energia E este mult inferioară potenţialului de frînare V merită o tratare amănunţită. În acest caz grupul rotitor din moleculă nu mai efectuează rotaţii ci oscilaţii în jurul poziţiei sale de energie minimă. Potenţialul de frînare fiind dat de ecuaţia(VII, 7—6), forţa de răsucire care acţionează asupra rotatorului la unghiul φ de la poziţia sa de echilibru este :

$$F_\varphi = -\frac{\partial V}{\partial \varphi} = -\frac{\sigma_i V_0 \sin \sigma_i \varphi}{2}. \quad \text{(VII, 7—16)}$$

---

[1] E. B. Wilson Jr., *Chem. Rev.*, 27, 17 (1940).

Pentru deplasări mici de la poziția de echilibru, sinusul poate fi confundat cu arcul:

$$\sin \sigma_i \varphi = \sigma_i \varphi$$

și expresia forței F_φ devine:

$$F_\varphi = -\frac{\sigma_i^2 V_0}{2} \varphi \qquad \text{(VII, 7—17)}$$

sau:

$$F_\varphi = -k_\varphi \varphi. \qquad \text{(VII, 7—18)}$$

Constanta elastică k_φ este dată de relația:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k_\varphi}{I_r}} \qquad \text{(VII, 7—19)}$$

sau:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{\sigma_i^2 V_0}{2 I_r}} = \frac{\sigma_i}{2\pi} \sqrt{\frac{V_0}{2 I_r}}. \qquad \text{(VII, 7—20)}$$

I_r este momentul de inerție redus al celor două grupe rotitoare, asimilabile unor rotatori simetrici, identici.

Ecuațiile (VII, 7—19), (VII, 7—20) caracterizează un oscilator armonic care efectuează oscilații de torsiune. De aceea tratarea rotației interne sub condiția $E \ll V$, este denumită *aproximația oscilatorului armonic*. Nivelele de energie ale sistemului devin, deci:

$$\varepsilon_v = \left(n + \frac{1}{2} \right) h\nu$$

și contribuției oscilațiilor de torsiune la funcția de partiție a moleculei îi revine expresia:

$$Z_{\text{tors}} = \left(1 - e^{-h\nu/kT} \right)^{-1}. \qquad \text{(VII, 7—21)}$$

Pentru funcția de partiție rotațională, plus funcția de partiție pentru rotația internă se obține astfel ecuația:

$$Z = \frac{1}{\sigma_i} Z_r \left(1 - e^{-h\nu/kT} \right)^{-1}. \qquad \text{(VII, 7—22)}$$

Factorul σ_i provine din prezența a σ_i minime ale energiei potențiale[1].

[1] O discuție a introducerii factorului $1/\sigma_i$: NORMAN DAVIDSON, „Statistical Mechanics", New York, San Francisco, Toronto, London, 1962, p. 198.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

La valori mari ale energiei E, cînd $E \gg V$, termenul în $\cos^2 2x$ din ecuaţia (VII, 7—15) poate fi omis şi ecuaţia devine:

$$\frac{d^2M}{dx^2} + a_r M = 0. \qquad \text{(VII, 7—23)}$$

Este funcţia de undă a unui rotator liber, fără nici o barieră de potenţial. Soluţiile sale sînt:

$$M = e^{i(\sqrt{a_r})x} = e^{i\sqrt{a_r}\frac{\sigma_i \varphi}{2}}. \qquad \text{(VII, 7—24)}$$

Pentru etan să considerăm cazurile cînd toţi atomii de hidrogen dintr-un grup CH_3 au spin egal fie cu $+1/2$, fie $-1/2$. Funcţia $M(x)$ urmînd să reia valoarea sa iniţială pentru $\sigma_i \varphi = 2\pi$, mărimea $\sqrt{a_r}/2$ poate lua numai valorile întregi $m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \ldots$ adică, ţinînd seamă de (VII, 7—13):

$$\frac{32\pi^2 I_r}{4\sigma_i^2 h^2}\left(E - \frac{1}{2}V_0\right) = m^2 \qquad m = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots \qquad \text{(VII, 7—25)}$$

de unde energia E:

$$E = \frac{1}{2}V_0 + \frac{\sigma_i^2 h^2}{8\pi^2 I_r} m^2 \qquad m = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots \qquad \text{(VII, 7—26)}$$

În figura VII—2 sînt date nivelele de energie ale rotatorului frînat (B) şi ale oscilatorului armonic (A)[1]. Nivelele sale inferioare se apropie de nive-

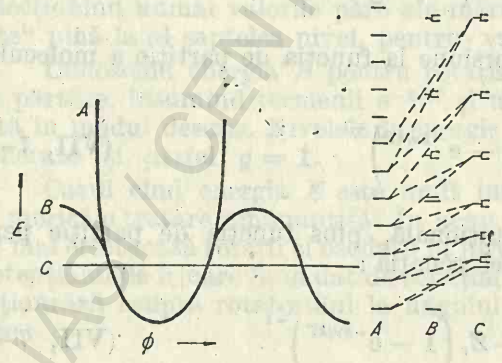


Fig. VII—2. — Funcţia potenţial (stînga) şi nivelele de energie (dreapta) pentru un rotator frînat B, oscilator armonic A, şi rotatorul liber C.

lele rotatorului. În figură se văd şi nivelele de energie ale rotatorului liber (C), care se apropie de nivelele rotatorului frînat de energii ridicate. Nivelele care corespund la vibraţia pură şi la rotaţia liberă sînt legate prin

[1] K. S. Pitzer, „Quantum Chemistry", N. J., 1953, p. 243.

BIBLIOTECA CENTRALĂ UNIVERSITARĂ

linii punctate. Deoarece m poate avea valori pozitive sau negative, toate nivelele de rotaţie sînt dublu degenerate.

Funcţia de partiţie corespunzătoare este:

$$Z_{r_{\text{int.}}} = \sum_{m=-\infty}^{m=+\infty} e^{-\left(\frac{V_0}{2kT} + \frac{\sigma_i^2 h^2 m^2}{8\pi^2 J_r kT}\right)}. \qquad \text{(VII, 7—27)}$$

Înlocuind suma prin integrală, rezultă:

$$Z_{r_{\text{int.}}} = e^{-\frac{V_0}{2kT}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{\sigma_i^2 h^2}{8\pi^2 I_r kT} m^2} dm. \qquad \text{(VII, 7—28)}$$

Întegrînd se obţine:

$$Z_{r_{\text{int.}}} = \frac{1}{\sigma_i} e^{-\frac{V_0}{2kT}} \left(\frac{8\pi^3 I_r kT}{h^2}\right)^{1/2}. \qquad \text{(VII, 7—29)}$$

Pentru o rotaţie internă complet liberă, $V_0 \sim 0$ şi $e^{-V_0/2kT} \sim 1$, iar funcţia de partiţie ia forma:

$$Z_{r_{\text{int.}}} = \frac{1}{\sigma_i} \left(\frac{8\pi^3 I_r kT}{h^2}\right)^{1/2}, \qquad \text{(VII, 7—30)}$$

rezultat identic cu (VII, 7—4) obţinut în aproximaţia clasică. Funcţia de partiţie totală a unui rotator nesimetric, în care două grupe iau parte la o rotaţie liberă internă poate fi scrisă astfel:

$$Z_{\text{tot.}} = Z_{\text{tr}} \frac{\pi^{1/2}}{\sigma_e \sigma_i} \left(\frac{8\pi^2 I_x kT}{h^2}\right)^{1/2} \left(\frac{8\pi^2 I_y kT}{h^2}\right)^{1/2} \left(\frac{8\pi^2 I_z kT}{h^2}\right)^{1/2} \left(\frac{8\pi^3 I_r kT}{h^2}\right)^{1/2}, \qquad \text{(VII, 7—31)}$$

σ_e fiind numărul de simetrie extern al rotatorului.

Înălţimea maximă V_0 a barierei de potenţial se poate obţine fie experimental, din date spectroscopice sau termodinamice, fie teoretic prin metode cuanto-mecanice. În tabloul VII—4 sînt date valorile maxime ale

TABLOUL VII—4

Potenţiale de frînare a rotaţiei interne

Substanţa	V_0, cal	Substanţa	V_0, cal
Etan	2 750	Metilamină	3 000
Propan	3 400	Alcool metilic	3 400
Propilenă	2 120	Acetonă	1 000
Tetrametilmetan	4 500	Dimetilacetilenă	<500

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

potențialelor de frînare ale cîtorva substanțe. Așa cum reiese din tablou, aceste constante fizice au valori mici care abia trec de cîteva mii de calorii-gram.

8. FUNCȚIA DE PARTIȚIE ELECTRONICĂ

Funcția de partiție electronică a unui sistem format din particule atomice (cum sînt gazele monoatomice) poate fi scrisă, în general, sub forma:

$$Z_e = \sum_i g_i e^{-\varepsilon_i/kT},$$

unde g_i reprezintă degenerarea, adică numărul stărilor care corespund la aceeași valoare ε_i a energiei electronilor; suma urmează să fie extinsă la toate stările electronice ale atomului. Dacă j_i este numărul cuantic intern[1], atunci există $2j_i+1$ orientări într-un cîmp magnetic, care reprezintă stări ale atomului pentru aceeași energie ε_i. În consecință $g_i = 2j_i + 1$ și funcția de partiție electronică devine:

$$Z_e = \sum_i (2j_i + 1) e^{-\varepsilon_i/kT}. \qquad \text{(VII, 8—1)}$$

În starea fundamentală, la nivelul electronic cel mai scăzut, $\varepsilon_0 = 0$ și funcția de partiție electronică ia forma:

$$Z_e = (2j_0 + 1) + (2j_1 + 1) e^{-\varepsilon_1/kT} + \ldots \qquad \text{(VII, 8—2)}$$

Pentru stările electronice superioare sînt de deosebit două cazuri. Dacă $\varepsilon_i \gg kT$, exponențialele au valori foarte mici și pot fi neglijate, iar Z_e se reduce la expresia:

$$Z_e = 2j_0 + 1, \qquad \text{(VII, 8—3)}$$

care reprezintă funcția de partiție electronică pentru starea fundamentală a atomului. În caz că $\varepsilon_i \sim kT$, exponențialele își pot aduce contribuții apreciabile la valoarea funcției de partiție.

Pentru atomul de hidrogen, spre exemplu, termenul[2] fundamental fiind $^2S_{1/2}$, $j_0 = 1/2$ și $2j_0 + 1 = 2$. În primul nivel $\nu_1 = 2{,}46 \cdot 10^{15}$, $\varepsilon_1 = h\nu_1 = 1{,}63 \cdot 10^{-11}$ ergi, $h\nu_1/k = 1{,}20 \cdot 10^5$: numai la temperaturi de mai multe mii de grade, acest nivel poate aduce o contribuție detectabilă la funcția de partiție. La nivele superioare exponențialele sînt încă mai reduse. La temperaturi rezonabile, funcția de partiție electronică a atomului de hidrogen se reduce deci la expresia:

$$Z_e = (2j_0 + 1) = 2. \qquad \text{(VII, 8—4)}$$

[1] Vol. I, 1, p. 147, 168.
[2] Vol. I, 1, p. 162.

Starea fundamentală a atomului de clor este dată de termenul $^2P_{3/2}$; deci $j_0 = 3/2$ și $2j_0 + 1 = 4$. La primul nivel superior starea este $^2P_{1/2}$, $j_1 = 1/2$, $2j_1 + 1 = 2$, iar $\nu_1 = 2{,}64.10^{13}$, energia $\varepsilon_1 = h\nu_1 = 1{,}751.10^{-13}$ ergi, $h\nu_1/k = 1{,}295.10^3$: la temperaturi de peste 300°K acest nivel începe să contribuie apreciabil la funcția de partiție a atomului. Contribuția nivelelor superioare fiind neglijabilă, funcția de partiție electronică a atomului de clor ia forma :

$$Z_e = 2j_0 + 1 + (2j_1 + 1)e^{-h\nu_1/kT} = 4 + 2e^{-2{,}643\cdot 10^{13}h/kT}. \qquad (VII, 8-5)$$

Un caz mai complicat prezintă atomul de oxigen. Starea sa fundamentală este ^2P_j, unde $j_0=2$, $\varepsilon_0=0$; $j_1=1$, $\nu_1=4{,}77.10^{12}$, $\varepsilon_1=3{,}16.10^{-14}$ ergi, $h\nu_1/k = 2{,}338.10^2$; $j_2 = 0$, $\nu_2 = 6{,}783.10^{12}$, $h\nu_2=4{,}494.10^{-14}$ ergi, $h\nu_2/k = 3{,}324.10^2$. Contribuțiile acestor termeni la funcția de partiție devin apreciabile începînd de la 100°K. Funcția de partiție electronică a atomului de oxigen este deci :

$$Z_e = 5 + 3e^{-h\nu_1/kT} + e^{-h\nu_2/kT} = 5 + 3e^{-\frac{4{,}77\cdot 10^{12}h}{kT}} + e^{-\frac{6{,}783\cdot 10^{12}h}{kT}}. \qquad (VII, 8-6)$$

Contribuția nivelelor superioare de energie devine importantă numai la temperaturi foarte ridicate.

Trecînd la funcția de partiție electronică a moleculelor, să considerăm mai întîi moleculele biatomice. Aproape toate aceste molecule sînt stabile și au ca termen fundamental $^1\Sigma$. Cele mai coborîte stări ale lor sînt deci singleți[1]. Deoarece energia stărilor excitate, începînd chiar cu prima, este foarte mare, contribuția nivelelor electronice, superioare stării fundamentale, la funcția electronică de partiție este neglijabilă, cu excepția temperaturilor foarte ridicate. La temperaturi rezonabile însă, funcția de partiție electronică a moleculelor biatomice din această categorie este astfel egală cu unitatea.

Cîteva molecule — O_2, S_2, NO — și un număr de radicali — CN, OH— nu se găsesc în starea $^1\Sigma$ și funcțiile lor electronice de partiție se tratează diferit. Astfel, în starea fundamentală, molecula de oxigen[2] are configurația electronică pentru care sînt posibile stările $^1\Sigma_g^+$, $^3\Sigma_g^-$ și $^1\Delta_g$. Oxigenul fiind paramagnetic, starea stabilă este $^3\Sigma_g^-$ în care doi electroni au spin paralel : $S = 1$. Funcția de partiție electronică pentru această stare este :

$$Z_e = 3 + 2e^{-\varepsilon_1/kT}. \qquad (VII, 8-7)$$

Termenul al doilea din sumă este datorat existenței termenului $^1\Delta_g$ care este dublu degenerat (ca și stările Π, Φ), momentul unghiular total $\Omega\ h/2\pi$ avînd două orientări posibile în raport cu axa internucleară.

---

[1] Vol. I, 1, p. 390.

[2] Vol. I, 1, p. 398.

Termenii electronici care au moment de rotaţie intră în interacţie cu rotaţia moleculară. Prin rotaţie, se adaugă, la acţiunea de orientare a cîmpului electric, paralelă cu axa internucleară, acţiunea cîmpului provenit din rotaţia moleculei, care este perpendicular pe cîmpul nuclear. După intensitatea celor două cîmpuri, momentul total execută o precesie în jurul unuia sau altuia din cîmpuri. Sistematica diferitelor posibilităţi de interacţie este datorată lui Hund [1] care a descris 5 cazuri caracteristice de cuplare, denumite cazurile *a*, *b*, *c*, *d*, *e*.

Cazul *a* se prezintă cînd momentul unghiular electronic Ω se cuplează cu momentul de rotaţie moleculară M într-un moment rezultant J (fig. VII—3). Acest caz are loc cînd rotaţia este mică şi vectorii Λ şi Σ se compun, dînd rezultanta Ω.

Odată cu intensificarea rotaţiei, influenţa cîmpului magnetic datorat rotaţiei, se accentuează. Sub influenţa acestuia, care acţionează perpendicular pe axa internucleară, spinul Σ se decuplează de această axă. Vectorii Λ şi M formează vectorul rezultant K, care împreună cu Σ formează momentul total de rotaţie J. Este cazul *b* (fig. VII—4).

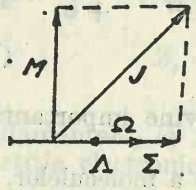


Fig. VII—3. — Cazul *a*, după Hund.

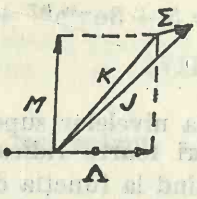


Fig. VII—4. — Cazul *b*, după Hund.

Ne vom opri la aceste două cazuri care sînt suficiente pentru a reda principalele proprietăţi ale moleculelor. În cazul *a*, energia de rotaţie a moleculei este dată de expresia:

$$\varepsilon(J) = \frac{h^2}{8\pi^2 I}[J(J+1) - \Omega^2], \qquad \text{(VII, 8—8)}$$

în care $J > \Omega$. Valorile permise pentru J sînt: Ω, $\Omega + 1$, $\Omega + 2 \ldots$

Cazul *a* este reprezentat de cele mai multe molecule, la rotaţii mici. Spre exemplu, pentru starea $^2\Pi_{3/2}$ a moleculei NO, valorile permise ale numărului cuantic J sînt 3/2, 5/2 şi 7/2 şi funcţia de partiţie rotaţională este:

$$Z_r = e^{\frac{h^2\Omega^2}{8\pi^2 IkT}} \sum_{j=3/2}^{\infty} (2J+1) e^{-\frac{h^2}{8\pi^2 IkT} J(J+1)}. \qquad \text{(VII, 8—9)}$$

Factorul $e^{-\frac{h^2\Omega^2}{8\pi^2 IkT}}$, pentru $\Omega = 3/2$ nu diferă sensibil de unitate. Suma de la $J = \frac{3}{2}$ pînă la $J = \infty$ poate fi înlocuită prin suma de la

[1] F. HUND, *Z. Phys.*, 36, 657 (1926); 42, 93 (1927).

0 la ∞. Regăsim astfel ecuația (VII, 3—6). Deci:

$$Z_r = \frac{8\pi^2 IkT}{h^2}.$$

Același rezultat se obține pentru $^2\Pi_{1/2}$.

Starea electronică $^2\Pi_{3/2}$ este cu 121,1 cm^{-1} deasupra stării $^2\Pi_{1/2}$ și funcția de partiție Z, rezultată din combinarea funcțiilor de partiție rotațională și electronică ia forma:

$$Z = 2 \cdot \frac{8\pi^2 IkT}{h^2}\left(1 + e^{-\frac{1,4388 \times 121,1}{T}}\right). \qquad \text{(VII, 8—10)}$$

În cazul b, energia de rotație a moleculei este:

$$Z_r = \frac{h^2}{8\pi^2 I}[K(K+1) - \Lambda^2], \qquad \text{(VII, 8—11)}$$

unde $K \geqslant \Lambda$, iar K poate lua valorile Λ, $\Lambda + 1, \ldots$

Cazul b de cuplare se întîlnește la molecule ușoare ca H_2, He_2 (excitat), la hidrurile LiH pînă la HF, pentru rotații mici, precum și la molecule de greutate mijlocie, pentru rotații superioare.

În cazul moleculelor poliatomice se presupune că nivelul electronic cel mai coborît din moleculă reprezintă o stare singlet iar nivelele superioare nu aduc o contribuție apreciabilă la funcția de partiție electronică care ia astfel valoarea unitate.

Excepție de la această regulă fac moleculele care conțin un număr impar de electroni, cum este bioxidul de azot.

9. FUNCȚIA DE PARTIȚIE A SPINULUI NUCLEAR

Ca și în cazul precedent vom considera mai întîi particule monoatomice. Dacă i este numărul cuantic de spin nuclear[1] al unui nucleu atomic, există $2i + 1$ orientări posibile, de aproape aceeași energie, pe care le poate lua nucleul într-un cîmp perturbațional. Are loc deci o degenerare de spin nuclear egală cu $2i + 1$. Energia nucleară este cea care corespunde atomului la nivelul său cel mai coborît ($\varepsilon = 0$). În consecință, funcția de partiție a spinului nuclear pentru o moleculă monoatomică este:

$$Z_n = 2i + 1. \qquad \text{(VII, 9—1)}$$

Valoarea sa se calculează nemijlocit din numărul cuantic de spin nuclear.

---

[1] Vol. I, 3, în pregătire.

În tabloul VII—5 este dat numărul cuantic de spin nuclear al cîtorva atomi.

TABLOUL VII—5

Numărul cuantic de spin nuclear al cîtorva atomi

Atomul	Numărul de masă	i	Atomul	Numărul de masă	i	Atomul	Numărul de masă	i
H	1	1/2	N	14	1	Na	23	3/2
D	2	1	O	16	0	Cl	35	5/2
C	11	3/2	F	19	1/2	Cl	37	5/2
C	13	1/2	Kr	39	3/2	Cs	133	7/2

Spre exemplu, numărul cuantic de spin nuclear al atomului H este egal cu 1/2; funcţia de partiţie a spinului nuclear este astfel egală cu 2. Pentru atomul de oxigen, $i = 0$ şi $Z_n = 1$.

Trecînd la moleculele biatomice, avem de deosebit între moleculele heteronucleare şi cele homeonucleare. În primul caz, degenerarea datorită diferitelor orientări ale celor două nuclee, ale căror numere cuantice de spin sînt i şi i', este egală cu produsul $(2i + 1)(2i' + 1)$. Funcţia de partiţie a moleculei, pentru spinul nuclear este deci:

$$Z_n = (2i + 1)(2i' + 1). \qquad \text{(VII, 9—2)}$$

Funcţia de partiţie rotaţională, inclusiv contribuţia spinului nuclear este dată atunci de expresia:

$$Z_r = (2i + 1)(2i' + 1) \sum_{J=0}^{\infty} (2J + 1) e^{-\frac{h^2}{8\pi^2 IkT} J(J+1)}. \qquad \text{(VII, 9—3)}$$

În cazul moleculelor biatomice homeonucleare, spinul nuclear are ca efect formarea de stări orto şi para, cărora le revin ponderi statistice diferite, ceea ce vom arăta în cele ce urmează.

Momentele unghiulare de spin ale celor două nuclee se însumează pentru a da momentul unghiular rezultant. Dacă t este numărul cuantic al momentului rezultant de spin, atunci sînt posibile, în cîmpul magnetic, orientările care corespund la următoarele valori ale acestuia:

$$t,\ t-1,\ldots\ 1,\ 0,\ -1,\ldots -(t-1),\ -t \qquad \text{(VII, 9—4)}$$

Spinul molecular rezultant prezintă deci o degenerare de ordinul $2t + 1$. Spre exemplu, pentru atomul de hidrogen $i = 1/2$ şi t poate lua valori: unitate sau zero, după cum cei doi spini sînt paraleli sau antiparaleli. Dacă $t = 1$, există trei orientări posibile, pentru care numărul cuantic t are valorile 1, 0, -1; dacă $t = 0$, numărul orientărilor se reduce la una singură. Probabilitatea sau ponderea statistică a stării moleculare cu spini paraleli

($t = 1$) este astfel de trei ori mai mare decît aceea pentru starea cu spinii antiparaleli ($t=0$). Deci, probabilitatea de a întîlni un set de stări rotaționale, fie simetrice sau antisimetrice, va fi de trei ori mai mare pentru una decît pentru cealaltă. Cum tranzițiile nu sînt posibile decît între stări de același fel, și cum unele sînt de trei ori mai frecvente decît altele, intensitățile liniilor de rotație care alternează în spectru vor sta în raport de trei la unu.

O asemenea alternare de intensități prezintă spectrul moleculei de H_2. Cele mai intense linii din spectru corespund la valori impare ale numărului cuantic de rotație J din starea fundamentală a moleculei. Deci nivelele rotaționale antisimetrice sînt asociate cu forma moleculară a hidrogenului în care $t = 1$, adică cele două nuclee au spin paralel. Stările asociate cu nivele în care spinii celor două nuclee sînt paraleli se numesc *stări orto* iar cele pentru care spinii sînt antiparaleli sînt numite *stări para*. Hidrogenul molecular obișnuit constă din 3 părți de ortohidrogen și o parte de parahidrogen. Stările orto ocupă nivele rotaționale impare pe cînd stările para, nivele rotaționale pare. Raportul dintre trei părți orto și o parte para în gazul hidrogen este raportul de echilibru care se atinge la temperaturi de peste 273°K.

Existența stărilor orto și para în proporții diferite se întîlnește la toate moleculele biatomice homeonucleare și la molecule poliatomice liniare simetrice cum este acetilena ale cărei nuclee posedă numere cuantice diferite de zero.

Dacă spinul fiecărui nucleu este i, spinul rezultant al moleculei poate fi $2i$, $2i-1$, ... 2,1,0. Din aceste numere, primul, al treilea, al cincilea ..., se referă la nivele staționare antisimetrice iar al doilea, al patrulea... la nivele simetrice. În general, spinul molecular rezultant poate fi scris sub forma $2i-n$, unde $n \leqslant 2i$. Pentru stări orto, n trebuie să fie par iar pentru stări para, impar. Cum spinul molecular rezultant este de $2t + 1$ degenerat, multiplicitatea unei stări date trebuie să fie egală cu $2(2i-n)+1$. În urma acestor considerații putem scrie :

$$\frac{\text{Ponderea statistică a stărilor orto}}{\text{Ponderea statistică a stărilor para}} = \frac{\sum\limits_{n=0,2,4} 2(2i-n)+1}{\sum\limits_{n=1,3,5} 2(2i-n)+1} = \tag{VII, 9—5}$$

$$= \frac{(i+1)(2i+1)}{i(2i+1)} = \frac{i+1}{i}.$$

La echilibru, raportul dintre ponderile statistice ale celor două stări, orto-para este egal cu $\frac{i+1}{i}$. Cînd $i = 0$, raportul dintre liniile rotaționale din spectru este 1/0 și liniile cu intensitate zero lipsesc din spectru. Este cazul la molecule $^{16}O^{16}O$, în care spinul atomului ^{16}O este egal cu zero.

S-a arătat în § VI, 1 că atunci cînd masele atomice sînt pare este valabilă statistica lui Bose-Einstein și numărul cuantic rotațional J asociat cu stări orto este par pe cînd stările para au valori J impare. Funcția

de rotație completă pentru molecule homeonucleare $\sum_g^+$ ia forma:

$$Z_r = (i+1)(2i+1)\sum_{J=0,2,4...}^{\infty}(2J+1)\,e^{-\frac{h^2}{8\pi^2 IkT}J(J+1)} + \tag{VII, 9—6}$$
$$+\, i(2i+1)\sum_{J=1,3...}^{\infty}(2J+1)e^{-\frac{h^2}{8\pi^2 IkT}J(J+1)}.$$

Dacă numerele atomice sînt reprezentate prin numere impare, atunci trebuie aplicată statistica lui Fermi-Dirac în care stările orto sînt asociate cu numerele cuantice rotaționale J impare și stările para cu numerele J pare. Funcția de partiție rotațională completă pentru molecule homeonucleare $\sum_g^+$ este dată atunci de expresia:

$$Z_r = i(2i+1)\sum_{J=0,2,4...}^{\infty}(2J+1)e^{-\frac{h^2}{8\pi^2 IkT}J(J+1)} + \tag{VII, 9—7}$$
$$+(i+1)(2i+1)\sum_{J=1,3...}^{\infty}(2J+1)\,e^{-\frac{h^2}{8\pi^2 IkT}J(J+1)}.$$

Masa atomului de hidrogen fiind impară, se aplică statistica lui Fermi-Dirac. Punînd $\frac{h^2}{8\pi^2 Ik} = \Theta_r$ și știind că $i = 1/2$, rezultă pentru hidrogen

$$Z_r(\text{para}) = 1\left(1 + 5e^{-6\frac{\Theta_r}{T}} + 9e^{-20\frac{\Theta_r}{T}} + \ldots\right), \tag{VII, 9—8}$$
$$Z_r(\text{orto}) = 3\left(3e^{-2\frac{\Theta_r}{T}} + 7e^{-12\frac{\Theta_r}{T}} + 11e^{-30\frac{\Theta_r}{T}} + \ldots\right).$$

Pentru deuteriu a cărui masă atomică este număr par, este valabilă statistica lui Bose-Einstein. Cum $i = 1$, se obțin expresiile

$$Z_r(\text{para}) = 3\left(3e^{-2\frac{\Theta_r}{T}} + 7e^{-12\frac{\Theta_r}{T}} + 11e^{-30\frac{\Theta_r}{T}} + \ldots\right), \tag{VII, 9—9}$$
$$Z_r(\text{orto}) = 6\left(1 + 5\,e^{-6\frac{\Theta_r}{T}} + 9\,e^{-20\frac{\Theta_r}{T}} + \ldots\right)$$

Așa cum s-a indicat prin ecuația (VII, 3—14) la temperaturi superioare temperaturii caracteristice, cele două sume din (VII, 9—6) ori (VII, 9—7) sînt egale între ele:

$$\sum_{J=0,2,4...}^{\infty}(2J+1)e^{-\frac{h^2}{8\pi^2 IkT}J(J+1)} = \sum_{J=1,3,5...}^{\infty}(2J+1)\,e^{-\frac{h^2}{8\pi^2 IkT}J(J+1)} \tag{VII, 9—10}$$

și egală fiecare cu jumătate din suma:

$$\sum_{J=0}^{\infty} (2J+1)\, e^{-\frac{h^2}{8\pi^2 IkT} J(J+1)}.$$

În consecință:

$$Z_r = [i(2i+1) + (i+1)(2i+1)]\, \frac{1}{2} \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1)\, e^{-\frac{h^2}{8\pi^2 IkT} J(J+1)} \qquad \text{(VII, 9—11)}$$

$$= (2i+1)^2\, \frac{1}{2} \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1)\, e^{-\frac{h^2}{8\pi^2 IkT} J(J+1)}$$

pentru oricare din cele două statistici.

Acest rezultat diferă de (VII, 9—3) pentru $i = i'$ prin factorul 1/2, care apare în cazul unei molecule homeonucleare. Acest factor apare aici ca rezultat al aplicării statisticilor cuantice. Necesitatea introducerii sale rezultă însă și din mecanica statistică clasică. În adevăr, o moleculă homeonucleară poate prezenta două orientări echivalente în spațiu, ca rezultat al unei simple rotații. Cum cele două nuclee sînt identice, cele două orientări echivalente sînt indiscernabile și numărul celulelor din spațiul fazic μ ocupate de sistem se reduce cu factorul 2, în comparație cu cazul unei molecule biatomice heteronucleare în care nucleele sînt diferite.

Conform mecanicii statistice clasice această reducere a volumului din spațiul fazelor și deci a probabilității de a întîlni sistemul de molecule homeonucleare, are ca urmare introducerea factorului 1/2 în funcția de partiție rotațională.

La temperaturi suficient de ridicate:

$$\sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) e^{-\frac{h^2}{8\pi^2 IkT} J(J+1)} = \frac{8\pi^2 IkT}{h^2}$$

și ecuația (VII, 9—11) se simplifică, luînd forma:

$$Z_r = (2i+1)^2\, \frac{8\pi^2 IkT}{2h^2}. \qquad \text{(VII, 9—12)}$$

În general, dacă o moleculă bi- sau poliatomică ia σ orientări echivalente în spațiu, printr-o simplă rotație, se spune că molecula are un *număr* (indice) *de simetrie* egal cu σ. Funcția de partiție rotațională, derivată clasic trebuie împărțită prin numărul de simetrie pentru a obține expresia corectă. Expresia generală a funcției de partiție rotațională a unei molecule biatomice rigide, homeonucleară sau heteronucleară este deci dată de expresia:

$$Z_r = (2i+1)(2i'+1)\, \frac{1}{\sigma} \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) e^{-\frac{h^2}{8\pi^2 IkT} J(J+1)}. \qquad \text{(VII, 9—13)}$$

Pentru o moleculă heteronucleară , $\sigma = 1$ şi regăsim ecuaţia (VII, 9—3). Dacă molecula este homeonucleară, $i' = i$ şi $\sigma = 2$, iar expresia se reduce la (VII, 9—11). La temperaturi suficient de ridicate, expresia precedentă ia forma simplă :

$$Z_r = (2i + 1)(2i' + 1)\frac{8\pi^2 IkT}{\sigma h^2}, \qquad \text{(VII, 9—14)}$$

în care $\sigma = 1$ pentru molecule biatomice heteronucleare şi $i = i'$, $\sigma = 2$ pentru molecule biatomice homeonucleare. De aceste rezultate ne-am folosit cu anticipaţie în § VII, 3.

De menţionat că o moleculă biatomică este considerată homeonucleară numai cînd cele două nuclee sînt izotopi identici. Dacă cei doi atomi provin de la acelaşi element dar sînt izotopi diferiţi, cum ar fi ^{35}Cl, ^{37}Cl molecula $^{35}Cl\ ^{37}Cl$ nu mai este considerată homeonucleară.

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Capitolul VIII

CAPACITĂȚILE CALORIFICE ALE GAZELOR

Așa cum s-a subliniat în § VII, 1, funcțiile de partiție au dintre cele mai întinse aplicații. Multe din acestea își vor găsi locul în *Termodinamica chimică*. Aici urmează să considerăm cele mai simple și mai directe aplicații ale funcțiilor de partiție: la calculul capacităților calorifice ale gazelor și la sistematizarea rezultatelor obținute.

Pentru a ușura urmărirea expunerii vom recapitula pe scurt cîteva definiții și ecuații, de care ne vom folosi ulterior.

1. RECAPITULAREA UNOR DEFINIȚII ȘI FORMULE

Dacă dînd unui corp sau sistem de corpuri o cantitate ΔQ de căldură acesta își ridică temperatura de la T_1 la T_2, fără altă schimbare, raportul $\bar{C}$, definit prin relația:

$$\bar{C} = \frac{\Delta Q}{T_2 - T_1} = \frac{\Delta Q}{\Delta T}$$

este numit capacitate calorifică medie a corpului sau sistemului în intervalul ΔT de temperatură. Limita spre care tinde acest raport cînd intervalul de temperatură se îngustează tinzînd la zero, constituie capacitatea calorifică C a corpului sau sistemului la temperatura T:

$$C = \lim_{\Delta T \to 0} \frac{\Delta Q}{\Delta T} = \frac{\mathrm{d}Q}{\mathrm{d}T}. \qquad \text{(VIII, 1—1)}$$

Este cantitatea de căldură necesară acestuia, pentru a-și ridica temperatura cu un grad. Să se observe că $\mathrm{d}Q$ nu reprezintă o diferențială ci o cantitate foarte mică — un diminutiv — pentru care putea fi utilizat simbolul q. S-a preferat formularea de sus pentru a păstra simetrie formulelor.

Capacitatea calorifică a unui gram de substanță este numită *căldură specifică* iar capacitatea calorifică a unui mol, *capacitate calorifică molecular*ă. Între aceste mărimi există relația simplă:

$$C = Mc,$$

în care c este căldura specifică, iar M greutatea moleculară a substanţei. În cele ce urmează vom considera exclusiv capacitatea calorifică moleculară.

Valoarea capacităţii calorifice depinde, firește, de condiţiile în care are loc încălzirea corpului sau sistemului, de drumul urmat în procesul de încălzire. Din infinitatea de condiţii posibile s-au ales două, care au o semnificare simplă şi precisă : încălzirea la volum constant şi încălzirea la presiune exterioară constantă. Vom avea de deosebit astfel o capacitate calorifică moleculară la volum constant, C_V şi alta la presiune constantă C_P. Ele pot fi definite prin ecuaţiile :

$$C_V = \left(\frac{dQ}{dT}\right)_V, \qquad \text{(VIII, 1—2)}$$

$$C_P = \left(\frac{dQ}{dT}\right)_P, \qquad \text{(VIII, 1—3)}$$

în care sînt consemnate în indici variabilele menţinute constante.

Definiţii bogate în consecinţe teoretice pot fi date acestor mărimi cu ajutorul principiului întîi din termodinamică. Potrivit acestui principiu care constituie o formulare particulară a legii conservării energiei, cantitatea elementară de căldură dQ, dată unui corp sau sistem, acoperă variaţia sa elementară de energie totală (sau internă) dE şi lucrul elementar furnizat în exterior dL :

$$dQ = dE + dL.$$

Dacă dL se reduce la lucrul de dilatare, cum vom presupune în cele ce urmează, $dL = P\,dV$ şi relaţia precedentă devine :

$$dQ = dE + P\,dV, \qquad \text{(VIII, 1—4)}$$

în care P este presiunea exterioară iar dV, variaţia elementară de volum. Ecuaţia (VIII, 1—4) constituie o formulare a principiului întîi din termodinamică.

Energia totală E depinde de două variabile — T şi V — iar variaţia sa elementară dE poate fi scrisă sub forma :

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T dV, \qquad \text{(VIII, 1—5)}$$

unde expresiile din paranteză reprezintă derivate parţiale. Introducînd expresia diferenţialei dE în (VIII, 1—4) rezultă o altă formulare a principiului întîi :

$$dQ = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V dT + \left[\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T + P\right] dV. \qquad \text{(VIII, 1—6)}$$

Împărțind acest rezultat prin dT și menținînd volumul constant, $dV = 0$ și ecuația devine:

$$\left(\frac{dQ}{dT}\right)_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V$$

Ținînd seama de (VIII, 1—2), se obține:

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V. \qquad \text{(VIII, 1—7)}$$

Este expresia fundamentală a capacității calorifice moleculare la volum constant.

O altă expresie se poate da principiului întîi observînd identitatea:

$$PdV = d(PV) - VdV.$$

Ecuația (VIII, 1—4) poate fi deci scrisă sub forma:

$$dQ = d(E + PV) - VdP.$$

Mărimea H, definită prin relația:

$$H = E + PV \qquad \text{(VIII, 1—8)}$$

este numită *entalpie* a sistemului. Noua expresie a principiului întîi decurge din ultimele două ecuații:

$$dQ = dH - VdP. \qquad \text{(VIII, 1—9)}$$

Entalpia H, depinzînd de temperatură și presiune, variația sa dH poate fi scrisă sub forma:

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP. \qquad \text{(VIII, 1—10)}$$

Din aceste din urmă ecuații se obține următoarea formulare a principiului întîi:

$$dQ = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT + \left[\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T - V\right] dP. \qquad \text{(VIII, 1—11)}$$

Împărțind prin dT la presiune constantă, $dP = 0$ și rezultă:

$$\left(\frac{dQ}{dT}\right)_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P.$$

BCU IAȘI / CENTRALE UNIVERSITY LIBRARY

Ținînd seama de (VIII, 1—3) se obține expresia fundamentală a capacității calorifice la presiune constantă :

$$C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P. \qquad \text{(VIII, 1—12)}$$

Între C_P și C_V există o strînsă legătură care poate fi dedusă din ecuațiile (VIII, 1—6) și (VIII, 1—11). În adevăr, împărțind ecuația (VIII, 1—6) prin dT și menținînd presiunea constantă, rezultă :

$$C_P = C_V + \left[P + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T\right]\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \qquad \text{(VIII, 1—13)}$$

sau :

$$C_P - C_V = \left[P + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T\right]\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P. \qquad \text{(VIII, 1—14)}$$

Împărțind acum ecuația (VIII, 1—11) prin dT și menținînd volumul constant se obține relația :

$$C_V = C_P + \left[\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T - V\right]\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \qquad \text{(VIII, 1—15)}$$

sau :

$$C_P - C_V = \left[V - \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T\right]\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V. \qquad \text{(VIII, 1—16)}$$

Ecuațiile (VIII, 1—14) și (VIII, 1—16) exprimă legături dintre mărimile C_P și C_V.

Energia unui gaz perfect, așa cum o dovedește experiența lui Joule descrisă în § I, 2, este independentă de volum. Deci, pentru gazele perfecte :

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = 0.$$

Totodată, din ecuația (I, 1—4), valabilă pentru aceste sisteme, rezultă :

$$P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = R.$$

Ținînd seama de aceste două din urmă ecuații, rezultă din (VIII, 1—14) :

$$C_P - C_V = R. \qquad \text{(VIII, 1—17)}$$

Această relație, cunoscută sub numele de *formula lui Mayer*, ne arată că diferența dintre capacitatea calorifică moleculară la presiune constantă a unui gaz perfect și capacitatea sa calorifică moleculară la volum constant, este constantă și egală cu R (circa 2 cal).

BCU IAȘI / CENTRALA UNIVERSITARĂ LIBRARY

Capacitățile calorifice moleculare se exprimă în calorii sau jouli pe grad de temperatură.

O altă relație între C_P și C_V se obține făcînd apel și la principiul al doilea din termodinamică. O redăm fără demonstrație, care va fi desfășurată în partea de termodinamică chimică:

$$C_P - C_V = \frac{\alpha^2 V}{\beta} T, \qquad \text{(VIII, 1—18)}$$

unde α reprezintă coeficientul de dilatare al sistemului, dat de relația:

$$\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P, \qquad \text{(VIII, 1—19)}$$

iar β este coeficientul de compresibilitate:

$$\beta = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T. \qquad \text{(VIII, 1—20)}$$

Cîtul diferențial din expresia coeficientului de dilatare termică α poate fi înlocuit prin cîturi diferențiale ale presiunii P în raport cu T și V. În adevăr, presiunea fiind o funcție de temperatură și volum, putem scrie:

$$\mathrm{d}P = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \mathrm{d}V.$$

La presiune constantă, $\mathrm{d}P = 0$ și împărțind prin $\mathrm{d}T$, rezultă:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = 0$$

sau:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\frac{\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V}{\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T}. \qquad \text{(VIII, 1—21)}$$

Deci:

$$\alpha = -\frac{1}{V}\frac{\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V}{\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T}. \qquad \text{(VIII, 1—22)}$$

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Tot astfel:

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP.$$

Împărțind cu dV, la temperatură constantă, rezultă:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \cdot \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = 1$$

sau:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = \frac{1}{\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T}. \qquad \text{(VIII, 1—23)}$$

Deci:

$$\beta = -\frac{1}{V}\frac{1}{\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T}. \qquad \text{(VIII, 1—24)}$$

Din (VIII, 1—18), (VIII, 1—22) și (VIII, 1—24) se obține:

$$C_P - C_V = -\frac{\left[\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V\right]^2}{\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T}. \qquad \text{(VIII, 1—25)}$$

Formule utile pentru dezvoltările următoare se obțin exprimînd o parte din mărimile definite mai înainte cu ajutorul funcțiilor de partiție. Astfel, energia E și capacitatea calorifică C_V sînt date de ecuațiile (VII, 1—2), respectiv (VII, 1—5):

$$E = RT^2\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_V, \qquad \text{(VII, 1—2)}$$

$$C_V = \frac{R}{T^2}\left(\frac{\partial^2 \ln Z}{\partial\left(\frac{1}{T}\right)^2}\right)_V. \qquad \text{(VII, 1—5)}$$

Ținînd seama de expresiile energiei din (VII, 1—2) și presiunii din (VII, 1—8) se obține formula entalpiei:

$$H = RT^2\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_V + RTV\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V}\right)_T. \qquad \text{(VIII, 1—26)}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Din (VIII, 1—22) și (VIII, 1—23) se obțin imediat coeficienții α și β în funcție de Z:

$$\alpha = -\frac{1}{V}\frac{\frac{\partial}{\partial T}\left(T\frac{\partial \ln Z}{\partial V}\right)_T}{T\left(\frac{\partial^2 \ln Z}{\partial V^2}\right)_T}, \qquad \text{(VIII, 1—27)}$$

$$\beta = -\frac{1}{V}\frac{1}{RT\left(\frac{\partial^2 \ln Z}{\partial V^2}\right)_T}. \qquad \text{(VIII, 1—28)}$$

Expresia (VIII, 1—14) ia atunci forma:

$$C_P - C_V = -\frac{R\frac{\partial}{\partial T}\left[T\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V}\right)_T\right]^2 V}{\left(\frac{\partial^2 \ln Z}{\partial V^2}\right)_T}. \qquad \text{(VIII, 1—30)}$$

Să menționăm că mărimile și ecuațiile de mai înainte se raportează la un mol gram de substanță. Pentru o singură moleculă constanta R se înlocuiește prin constanta k.

În încheiere să observăm că la energia moleculei unui gaz ε, contribuind energia sa de translație ε_{tr}, de rotație ε_r, de vibrație a atomilor constituenți ε_v și electronică ε_e; dacă între aceste forme de energie nu există interacție, se poate scrie:

$$E = E_{tr} + E_r + E_v + E_e, \qquad \text{(VIII, 1—31)}$$

unde $E = N\varepsilon$, $E_{tr} = N\varepsilon_{tr}$... $E_e = N\varepsilon_e$ reprezintă energii molare. Derivînd în raport cu temperatura, la volum constant:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial E_{tr}}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial E_r}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial E_v}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial E_e}{\partial T}\right)_V$$

și ținînd seama de definiția capacității calorifice C_V, se obține expresia:

$$C_V = C_{tr} + C_r + C_v + C_e, \qquad \text{(VIII, 1—32)}$$

în care C_{tr}, C_r, C_v, C_e reprezintă contribuțiile de translație, rotație... la capacitatea calorifică C_V. Cunoscînd aceste contribuții și însumîndu-le se obține valoarea capacității calorifice moleculare C_V. Acesta este procedeul pe care-l vom urma în dezvoltarea teoriei capacităților calorifice ale gazelor.

BIBLIOTECA CENTRALĂ UNIVERSITY LIBRARY

Deoarece energia de translaţie a unui gaz este dată de relaţia :

$$E_{tr} = 3\frac{RT}{2},$$

contribuţia translaţiei la capacitatea calorifică moleculară :

$$C_{tr} = \left(\frac{\partial E_{tr}}{\partial T}\right)_V = 3\frac{R}{2}$$

este constantă, independentă de temperatură şi presiune. Celelalte contribuţii, $C_r, \ldots, C_e$ depind în general de temperatură. Însumîndu-le sub notaţia C_T, expresia capacităţii calorifice la volum const. ia forma :

$$C_V = C_V^0 + C_T, \qquad \text{(VIII, 1—33)}$$

unde partea constantă $3\frac{R}{2}$ a fost notată prin C_V^0.

Capacitatea calorifică moleculară la presiune constantă C_P se obţine din C_V, făcînd uz de formula lui Mayer. În general :

$$C_P = C_P^0 + C_T, \qquad \text{(VIII, 1—34)}$$

C_P^0 fiind egală cu suma $C_V + R$, adică cu $5\frac{R}{2}$.

Pentru aplicarea definiţiilor şi rezultatelor obţinute mai sus la studiul capacităţilor calorifice ale gazelor vom considera succesiv gaze mono-, bi- şi poliatomice.

2. CAPACITATEA CALORIFICĂ A GAZELOR FORMATE DIN MOLECULE MONOATOMICE

Particulele monoatomice n-au energie de rotaţie şi de vibraţie sau cel puţin rotaţia şi vibraţia acestora nu afectează capacitatea lor calorifică. Prin încălzirea gazelor monoatomice, particulele lor constituente îşi sporesc energia de translaţie şi energia electronică prin tranziţii de la starea fundamentală la stări cuantice superioare. Capacitatea calorifică a gazelor monoatomice se reduce deci la contribuţia translaţională şi electronică.

Numai la un număr mic de gaze monoatomice, contribuţia electronică are o pondere apreciabilă. De aceasta ne vom ocupa ulterior.

La gazele rare, tranziţiile electronice apar la temperaturi extrem de ridicate. La temperaturi rezonabile, capacitatea lor calorifică se reduce la contribuţia translaţională. Energia de translaţie fiind egală cu $3\frac{RT}{2}$, capacitatea calorifică moleculară la volum constant a gazelor rare C_V

urmează să fie egală cu $3\frac{R}{2}$ adică 2,98 cal·mol^{-1}·grad^{-1}, iar capacitatea calorifică la presiune constantă C_P, egală cu 4,97 cal·mol^{-1}·grad^{-1}. Raportul C_P/C_V, care se notează cu γ este astfel egal cu 1,666.

Aceste cerințe ale teoriei sînt confirmate cu succes de datele experimentale. Astfel, pentru argon, capacitatea calorifică moleculară C_V prezintă o valoare constantă, cuprinsă între 2,98 și 3,00 cal·mol^{-1}·grad^{-1}, într-un interval de temperatură de 2 000°C.

Capacitatea calorifică moleculară C_V a argonului

T°C	0°	100°	200°	500°	1 200°	2 000°
C_V cal·mol^{-1}·grad^{-1}	2,98	2,98	2,98	2,98	3,00	3,00

Raportul C_P/C_V păstrează o valoare constantă, egală cu 1,666, perfect concordantă cu valoarea teoretică.

De asemenea, la temperaturi nu prea coborîte și la presiuni mici datele experimentale concordă foarte bine cu cele teoretice. Pentru a ilustra această concordanță sînt redate în tabloul VIII—1 valorile capacității calorifice moleculare C_P a heliului la diferite temperaturi și la presiuni menținute în jurul unei atmosfere. Datele din ultima coloană sînt foarte apropiate de valoarea teoretică : 4,97 cal·mol^{-1}·grad^{-1}.

TABLOUL VIII—1

Capacitatea calorifică moleculară C_P a heliului

T°K	P, atm.	C_P cal·mol^{-1}·grad^{-1}
27,8	0,0	4,95
62,5	0,978	5,01
74,1	0,815	4,99
90,2	0,958	4,97
170,0	0,982	4,96
273,1	0,880	4,96

Cînd în urma ridicării temperaturii au loc și tranziții electronice, trebuie luată în considerare și contribuția electronică la capacitatea calorifică a gazului. Pentru evaluarea acesteia vom pleca de la funcția de partiție electronică din relația (VII, 8—2) din care reținînd numai doi termeni, însemnînd degenerările $(2j_0+1)$ și $(2j_1+1)$ prin g_0 și g_1, energia ε prin $h\nu$ și raportul $h\nu/k$ prin Θ_e — temperatura caracteristică electronică — se obține expresia :

$$Z_e = g_0 + g_1 e^{-\Theta_e/T}. \qquad \text{(VIII, 2—1)}$$

De aici rezultă pentru contribuția energiei electronice

$$E_e = \frac{R\Theta_e\, g_1 e^{-\Theta_e/T}}{g_0 + g_1 e^{-\Theta_e/T}} = \frac{R\Theta_e}{g_0/g_1\, e^{\Theta_e/T} + 1}. \qquad \text{(VIII, 2—2)}$$

Contribuţia electronică C_e la capacitatea calorifică moleculară C_v este deci :

$$C_e = \frac{R\frac{g_0}{g_1} e^{\Theta_e/T} \left(\frac{\Theta_e}{T}\right)^2}{(g_0/g_1 e^{\Theta_e/T} + 1)^2}. \qquad \text{(VIII, 2—3)}$$

În figura VIII—1 este dat mersul contribuţiei electronice C_e în funcţie de Θ_e/T, pentru $g_0/g_1 = 1$. Curba prezintă un maxim. La alte valori ale raportului g_0/g_1, mersul curbei se păstrează dar poziţia maximului se poate deplasa.

Dintre gazele monoatomice la a căror capacitate calorifică moleculară contribuţia electronică este apreciabilă menţionăm : F, a cărui tem-

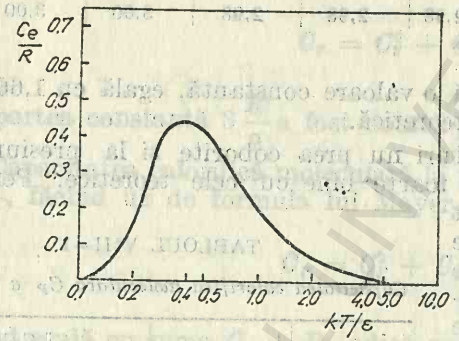


Fig. VIII—1. — Contribuţia electronică la capacitatea calorifică. $g_0/g_1 = 1$.

peratură caracteristică electronică $\Theta_e = 584°K$; Cl, pentru care $\Theta_e = 1\,299°K$ şi Br, la care $\Theta_e = 5\,270°K$. Pentru toate trei $g_0/g_1 = 2$.

La oxigenul şi sulful monoatomic are loc o despicare în triplet, caracterizat prin următoarele valori :

Pentru oxigen : $\Theta_e = 226°K$, $g_0/g_1 = 5/3$; $\Theta_e = 324°K$, $g_0/g_1 = 5$

Pentru sulf : $\Theta_e = 568°K$, $g_0/g_1 = 5/3$; $\Theta_e = 817°K$, $g_0/g_1 = 5$.

Funcţia de partiţie a spinului nuclear fiind independentă de temperatură, orientările nucleului nu contribuie la capacitatea calorifică a gazelor.

3. CAPACITATEA CALORIFICĂ A GAZELOR FORMATE DIN MOLECULE BIATOMICE

La capacitatea calorifică a gazelor formate din molecule biatomice urmează să se ia în considerare, în afară de contribuţia translaţională a moleculelor, contribuţia lor rotaţională, contribuţia vibraţională a atomilor din moleculă, şi la unele gaze chiar contribuţia electronică, datorată tranziţiilor electronilor.

Contribuția translațională este egală cu $3\frac{R}{2}$, ca și la gazele monoatomice. Pentru a evalua contribuția rotațională să reexaminăm tabloul VII—1 în care sînt date temperaturile caracteristice de rotație Θ_r. La majoritatea moleculelor biatomice, aceasta are valori mici — sub 10°K — cu excepția moleculelor ce conțin hidrogen. Pentru molecule cu temperatură caracteristică de rotație redusă, valabilitatea expresiei (VII, 3—4) pentru funcția de partiție rotațională începe de la temperaturi foarte joase. Începînd deci de la temperaturi joase, energia de rotație se reduce la expresia $2\frac{RT}{2}$ iar contribuția rotațională la capacitatea calorifică ia valoarea $2\frac{R}{2}$ cal·mol^{-1}·grad^{-1}. La gaze la care Θ_r are valori mici, domeniul de temperatură, în apropiere de 0°K, în care contribuția rotațională C_r la capacitatea calorifică ar varia cu temperatura este așa de restrîns încît nu poate fi sesizat experimental. Numai la H_2, D_2 și HD se poate determina acest domeniu precum și variația contribuției rotaționale C_r cu temperatura.

Dimpotrivă, așa cum reiese din tabloul VII—3, la cele mai multe gaze biatomice, temperaturile caracteristice de vibrație sînt foarte mari: intervalul de temperatură în care energia și contribuția vibrațională la capacitatea calorifică depind de temperatură este foarte întins și deplasat spre temperaturile ridicate.

În consecință ne așteptăm ca începînd de la temperaturi foarte joase și pînă la temperatura obișnuită, capacitatea calorifică C_V să constea din cele două contribuții — translațională și rotațională — a căror valoare este: $3\frac{R}{2}+2\frac{R}{2}=5\frac{R}{2}=4{,}94$ cal. mol^{-1}. grad^{-1}, iar $C_P=7\frac{R}{2}=$ $=6{,}93$ cal·mol^{-1}·grad^{-1}. Raportul $\gamma=C_P/C_V$ urmează să fie egal cu $7/5=1{,}40$. Tabloul VIII—2 confirmă aceste prevederi. La hidrogen

TABLOUL VIII—2

Capacitățile calorifice ale unor gaze biatomice

Gazul	T, °C	C_V cal · mol^{-1} · grad^{-1}	C_P cal · mol^{-1} · grad^{-1}	γ
Hidrogen	−181	3,341	5,328	1,595
	− 76	4,387	6,374	1,453
	+ 16	4,884	6,871	1,407
Oxigen	−181	4,92	6,91	1,404
	− 76	4,84	6,83	1,411
	+ 20	4,99	6,98	1,398
Azot	−181	4,742	6,729	1,419
	+ 20	4,990	6,977	1,398
HCl	+ 20	5,04	7,03	1,40
NO	+ 15	4,94	6,93	1,395
CO	−180	4,766	6,753	1,437
	+ 15	4,98	6,97	1,400

domeniul de variație a contribuției rotației C_r cu temperatura este întins și apare clar. La celelalte gaze, contribuția rotațională C_r apare la valoarea sa nominală începînd de la temperaturi foarte coborîte.

Dintre cele trei gaze H_2, D_2, HD, care prezintă domenii în care dependența de temperatură a contribuției C_r este accesibilă experienței să considerăm mai întîi gazul HD, format din molecule heteronucleare. În acest caz, urmează să se utilizeze expresia (VII, 3—10) a funcției de partiție în care $\Theta_r = 64°K$, să se rețină primii 2—3 termeni din dezvoltare și să se formeze, aplicînd definiția (VII, 1—5), expresia contribuției C_r.

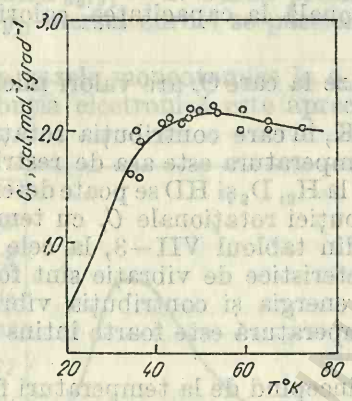


Fig. VIII—2. — Contribuția rotațională la capacitatea calorifică a gazului HD.

În figura VIII—2 este reprezentată această contribuție în funcție de temperatură[1]. În acord perfect cu prevederile teoriei curba prezintă un maxim la 50°K. Începînd de la 80°K, curba se coboară la valoarea clasică a contribuției rotaționale la capacitatea calorifică, egală cu $2\frac{R}{2}$, ca la majoritatea gazelor biatomice.

Moleculele care formează hidrogenul gazos fiind homeonucleare se prezintă în formele orto și para. Funcțiile de partiție pentru cele două modificări sînt date de expresiile (VII, 9—8):

$$Z_{r\,(\text{para})} = 1(1 + 5e^{-6\Theta_r/T} + 9e^{-20\Theta_r/T} + \ldots), \qquad \text{(VII, 9—8)}$$

$$Z_{r\,(\text{orto})} = 3(3e^{-2\Theta_r/T} + 7e^{-12\Theta_r/T} + \ldots).$$

Temperatura caracteristică Θ_r este egală cu 85,4°K (tabloul VII—1). Capacitățile calorifice moleculare C_V și C_P pentru temperaturi coborîte se deduc din ecuațiile (VII, 9—8), reținînd primii termeni din dezvoltare și formînd expresia (VII, 1—5). La temperaturi ridicate se pot utiliza formulele aproximative care decurg din (VII, 9—7). Știind că se aplică statistica lui Fermi-Dirac:

$$Z_{r\,(\text{para})} = i(2i + 1)\frac{T}{2\Theta_r}, \qquad \text{(VIII, 3—1)}$$

[1] K. Clausius, E. Bartholomé, *Z. Elektrochem.*, **40**, 524 (1934).

$$Z_{r\,(\text{orto})} = (i+1)\,(2i+1)\,\frac{T}{2\Theta_r}, \qquad \text{(VIII, 3—2)}$$

în care $i = 1/2$.

Raportul celor două funcții de partiție $Z_{r(\text{para})}/Z_{r(\text{orto})}$ este egal cu constanta de echilibru K a reacției:

$$H_2(\text{orto}) \rightleftarrows H_2(\text{para})$$

În adevăr:

$$K = \frac{p_{H_2\,(\text{para})}}{p_{H_2\,(\text{orto})}} = Z_{(\text{para})}/Z_{(\text{orto})} = Z_{r(\text{para})}/Z_{r(\text{orto})}, \qquad \text{(VIII, 3—3)}$$

$p_{H_2(\text{para})}$ și $p_{H_2(\text{orto})}$ fiind presiunile de echilibru ale celor două modificări. Din raportul $Z_{r(\text{para})}/Z_{r(\text{orto})}$ rezultă că la temperaturi joase (cînd $T \to 0$) este stabilă numai forma para ($K \to \infty$). Echilibrul se stabilește repede și sigur dacă hidrogenul este absorbit pe cărbune[1].

Le temperaturi ridicate, fracțiunile molare de echilibru ale celor două modificări sînt date de ecuația (VII, 9—5):

$$x_{(\text{para})} = \frac{i(2i+1)}{i(2i+1) + (i+1)\,(2i+1)} = \frac{1}{4}; \qquad \text{(VIII, 3—4)}$$

$$x_{(\text{orto})} = \frac{(i+1)\,(2i+1)}{i(2i+1) + (i+1)\,(2i+1)} = \frac{3}{4}.$$

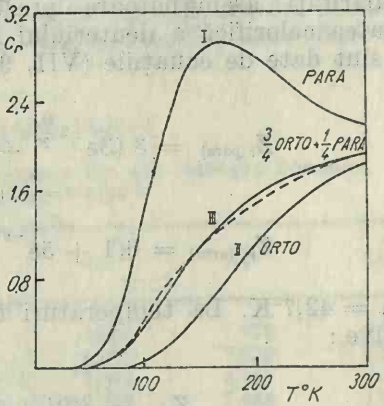


Fig. VIII—3. — Contribuția rotațională la capacitatea calorifică a hidrogenului.

În figura VIII—3 este reprezentată contribuția rotațională C_r pentru cele două modificări orto-para ale hidrogenului. Pentru hidrogenul normal, contribuția C_r se obține din relația:

$$C_{r(H_2,\text{normal})} = \frac{C_{r(\text{para})} + 3C_{r(\text{orto})}}{4} \qquad \text{(VIII, 3—5)}$$

[1] K. F. Bonhoeffer, P. Harteck, *Z. phys. Chem.* (B) **4**, 113 (1929).

care rezultă din (VIII, 3—4). Între valorile experimentale (curba întreruptă) şi cele calculate (curba plină) din formula (VIII, 3—5) concordanţa este remarcabilă. Contribuţia rotaţională C_r a modificării para, pentru temperaturi joase, a fost de asemenea determinată experimental. Valorile obţinute [1] se aşază corect pe curba teoretică (fig. VIII—4).

Din figurile VIII—3 şi VIII—4 se vede că de la temperatura de 300° K în sus, contribuţia rotaţională C_r la capacitatea calorifică a hidrogenului se apropie de valoarea clasică (circa 2 cal. mol^{-1}. $grad^{-1}$), aşa cum reiese şi din tabloul VIII—2.

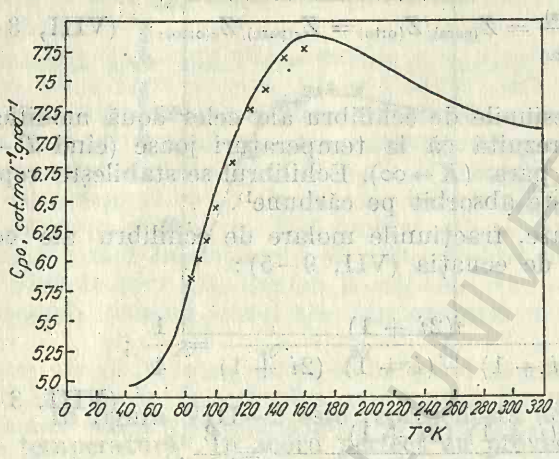


Fig. VIII—4. — Contribuţia rotaţională la capacitatea calorifică a modificării para a hidrogenului.

Regularităţi asemănătoare prezintă contribuţia rotaţională C_r la capacitatea calorifică a deuteriului D_2. Cele două funcţii de partiţie orto-para sînt date de ecuaţiile (VII, 9—9):

$$Z_{r(\text{para})} = 3\,(3e^{-2\frac{\Theta_r}{T}} + 7e^{-12\frac{\Theta_r}{T}} + \ldots),$$

$$Z_{r\ (\text{orto})} = 6(1 + 5e^{-6\frac{\Theta_r}{T}} + \ldots), \qquad \text{(VII, 9—9)}$$

în care $\Theta_r = 42{,}7°K$. La temperaturi ridicate pot fi utilizate ecuaţiile aproximative:

$$Z_{\text{para}} = i(2i+1)\frac{T}{2\Theta_r},$$

$$Z_{\text{orto}} = (i+1)\,(2i+1)\frac{T}{2\Theta_r}, \qquad \text{(VIII, 3—6)}$$

[1] K. Clusius, K. Hiller *Z. phys. Chem.* (B) 4, 158 (1929).

în care $i = 1$. Fracțiunile molare în cele două forme au valorile :

$$x_{\text{para}} = \frac{i(2i+1)}{i(2i+1)+(i+1)(2i+1)} = \frac{1}{3}\,;$$

$$x_{\text{orto}} = \frac{(i+1)(2i+1)}{i(2i+1)+(i+1)(2i+1)} = \frac{2}{3}. \qquad \text{(VIII, 3—7)}$$

În deuteriul normal, contribuția rotațională C_r la capacitatea calorifică este dată de relația :

$$C_r\ (D_2\text{normal}) = \frac{C_{r(\text{para})} + 2C_{r(\text{orto})}}{3}, \qquad \text{(VIII, 3—8)}$$

analogă cu (VIII, 3—5). Datele experimentale confirmă toate aceste previderi teoretice[1]).

Rezultatele obținute pentru contribuția rotațională la capacitatea calorifică a hidrogenului și deuteriului constituie o confirmare impresionantă a statisticilor cuantice, a influenței spinului nuclear, asupra funcției de partiție rotațională, și a considerațiilor de simetrie din mecanica cuantică.

La temperaturi ridicate încep să devină apreciabile și contribuțiile vibraționale care se adaugă la contribuțiile translațională și rotațională. Capacitatea calorifică moleculară la presiune constantă C_P trece astfel de 7 $\text{cal}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{grad}^{-1}$ și crește cu temperatura. Datele din tabloul VIII—3 ilustrează acestă comportare a capacității calorifice moleculare C_P a câtorva gaze biatomice.

TABLOUL VIII—3

Capacitățile calorifice moleculare C_P ale unor gaze biatomice, în $\text{cal}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{grad}^{-1}$

T, °K	HCl	HBr	HI	NO	CO
300	6,959	6,959	6,960	7,079	6,962
400	6,942	6,972	6,995	7,250	7,113
500	6,994	7,054	7,088	6,405	7,236
700	7,153	7,283	7,329	7,686	7,454
1 000	7,466	7,676	7,732	8,048	7,859
1 200	7,678	7,948	8,009	8,255	8,057
1 500	8,002	8,362	8,430	8,512	8,255
2 000	8,546	—	9,135	8,803	8,747

1) K. Clusius, E. Bartholomé „Nachr. Ges. Wiss. Göttingen. Math. phys. Kl''., N. F. 1, 1 (1934).

Din expresia funcției de partiție vibrațională (VII, 4—17) rezultă următoarea ecuație a contribuției vibraționale C_v la capacitatea calorifică a gazelor biatomice :

$$C_v = R\left(\frac{\Theta_v}{T}\right)^2 \frac{e^{\frac{\Theta_v}{T}}}{(e^{\Theta_v/T}-1)^2} \qquad \text{(VIII, 3—9)}$$

Pentru cîteva gaze biatomice, temperaturile caracteristice Θ_v sînt date în tabloul VII—3. Ecuația (VIII, 3—9), redă dependența de temperatură a contribuției vibraționale C_v la capacitatea calorifică a gazelor biatomice. Valorile funcției :

$$\left(\frac{\Theta_v}{T}\right)^2 \frac{e^{\frac{\Theta_v}{T}}}{(e^{\Theta_v/T}-1)^2}$$

numită funcția lui Einstein sînt tabelate[1] pentru diferitele valori ale raportului Θ_v/T, ceea ce ușurează evaluarea numerică a contribuției C_v.

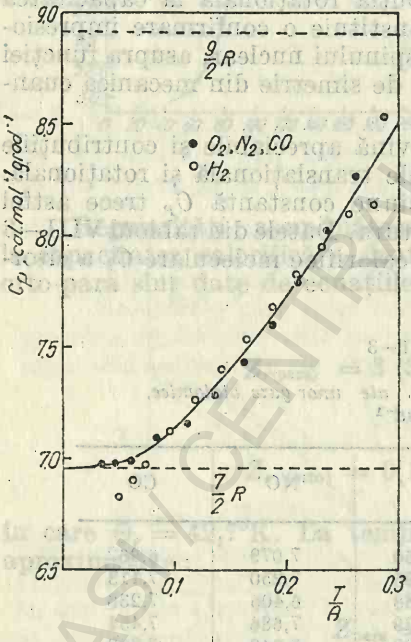


Fig. VIII—5. — Contribuția vibrațională la capacitatea calorifică a cîtorva gaze.

Din ecuația (VIII, 3—9) rezultă că pentru aceeași valoare a raportului Θ_v/T, toate gazele biatomice au aceeași contribuție vibrațională la capacitatea lor calorifică și prezintă aceeași dependență de acest raport. Această regularitate este ilustrată în figura VIII—5 în care este dată capacitatea calorifică molecular ă C_P în funcție de T/Θ_v pentru cîteva gaze. Contribuția C_v este reprezentată de curba de deasupra dreptei $C_P = 7\frac{R}{2}$, paralelă cu axa absciselor și pentru oricare raport $\frac{T}{\Theta}$ se obține scăzînd din valoarea corespunzătoare a capacității calorifice C_P, această valoare constantă $7\ \frac{R}{2}$.

Tabloul VIII—4 ilustrează exactitatea cu care ecuația (VIII, 3—9) redă valorile contribuției vibraționale C_v la capacitatea calorifică molecular ă. Clorul gazos avînd o temperatură caracteristică de vibrație relativ redusă, contribuția vibrațională C_v ajunge la valori apreciabile încă de la temperaturi coborîte.

[1] Spre exemplu în lucrările : M. Dole, „Introduction to Statistical Thermodinamics", New York, 1954, p. 231. J. E. Mayer, M. G. Mayer, „Statistical Mechanics", New York, London, 1963, p. 445.

TABLOUL VIII—4

Contribuția vibrațională C_V pentru clorul gazos. $\Theta_v = 810$°K

T°K	C_v, cal · mol^{-1} · grad^{-1}		T°K	C_v, cal · mol^{-1} · grad^{-1}	
	exper.	calc.		exper.	calc.
243	0,840	0,848	391,4	1,459	1,407
270	0,977	0,985	451,7	1,553	1,53
318,5	1,148	1,188			

Pentru temperaturi de peste 300°K regularitățile stabilite mai sus cu privire la capacitățile calorifice moleculare ale gazelor biatomice pot fi rezumate în următoarele formule :

$$C_V = 3\frac{R}{2} + 2\frac{R}{2} + R\left(\frac{\Theta_v}{T}\right)^2 \frac{e^{\Theta_v/T}}{(e^{\Theta_v/T}-1)^2}, \qquad \text{(VIII, 3—10)}$$

$$C_P = 3\frac{R}{2} + 2\frac{R}{2} + 2\frac{R}{2} + R\left(\frac{\Theta_v}{T}\right)^2 \frac{e^{\Theta_v/T}}{(e^{\Theta_v/T}-1)^2}. \qquad \text{(VIII, 3—11)}$$

La temperaturi coborîte contribuția rotațională pentru H_2, D_2 și HD urmează să fie exprimată prin funcțiile corespunzătoare de temperatură. Primii doi termeni constanți din ecuațiile precedente reprezintă contribuția translațională și rotațională la capacitatea calorifică. Al treilea termen constant din expresia capacității calorifice C_P rezultă din aplicarea formulei lui Mayer. Termenul ultim, care dă dependența de temperatură a capacităților calorifice C_V și C_P reprezintă contribuția vibrațională. La temperaturi suficient de ridicate (cînd $\Theta_v/T \to 0$), această din urmă contribuție se reduce la constanta R și capacitățile calorifice moleculare C_V și C_P iau valorile :

$$C_V = 7\frac{R}{2} = 6{,}948 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{grad}^{-1},$$

$$C_P = 9\frac{R}{2} = 8{,}932 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{grad}^{-1}. \qquad \text{(VIII, 3—12)}$$

Spre această din urmă valoare tind datele din tabloul VIII—3 odată cu atingerea unei temperaturi de peste 2 000°K.

La unele gaze, cum este NO, prezintă valori apreciabile și contribuția electronică la capacitatea calorifică. Valoarea sa este dată de expresia (VIII, 2—3). Din datele spectroscopice rezultă $g_0/g_1 = 1$ și $\Theta_e = 172$°K. Așa cum reiese din figura VIII—6, capacitatea calorifică C_P determinată experimental concordă satisfăcător cu cea teoretică în care a fost inclusă și contribuția electronică.

Dintre corecțiile enumerate în §§ VII. 5,6, efectele dilatării moleculelor din cauza forței centrifuge și ale creșterii momentului de inerție în

urma variaţiei amplitudinii oscilaţiilor armonice aduc contribuţii neglijabile (0,01—0,02 cal·mol·grad^{-1}) la capacitatea calorifică a gazelor. Contribuţii ceva mai mari aduce anarmonicitatea vibraţiilor, care la temperaturi ridicate ajung la cîteva zecimi de calorii. Valori aproximative ale contribuţiei de anarmonicitate $C_{an.}$ pentru diferite temperaturi caracteristice se obţin din expresia funcţiei de partiţie (VII, 5—7) care poate fi pusă sub forma :

$$Z_{an.} = Z\left\{1 + \frac{x\left[2\left(\frac{T}{\Theta_v}\right)^2 - \frac{1}{12}\frac{\Theta_v}{T}\right]}{\frac{T}{\Theta_v} + \frac{1}{2} + \frac{1}{12}\frac{\Theta_v}{T}}\right\}. \qquad \text{(VIII, 3—13)}$$

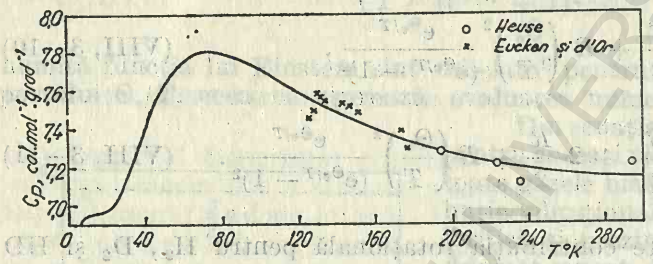


Fig. VIII—6. — Capacitatea calorifică a gazului NO.

Formînd expresia capacităţii calorifice şi apoi a contribuţiei de anarmonicitate rezultă :

$$C_{an.} = xR\left(\frac{\Theta_v}{T}\right)^2\left[4\left(\frac{T}{\Theta_v}\right)^3 - \frac{1}{6} + \frac{1}{12}\frac{\Theta_v}{T} \pm \ldots\right].$$

Formula dă rezultate corecte numai pentru valori mici ale factorului de anarmonicitate ($x \leqslant 0{,}01$).

4. CAPACITATEA CALORIFICĂ A GAZELOR FORMATE DIN MOLECULE POLIATOMICE

Capacitatea calorifică a gazelor poliatomice, ca şi a gazelor biatomice, constă din trei contribuţii principale : translaţională, rotaţională şi vibraţională. Pentru gazele poliatomice în ale căror molecule au loc rotaţii interne se mai adaugă şi contribuţia acestora.

Contribuţia translaţională este constantă, indepedentă de temperatură şi egală cu $3\frac{R}{2}$. Contribuţia rotaţională poate depinde de temperatură. Astfel, dacă moleculele poliatomice constituente posedă mai mulţi atomi identici care au spin nuclear, gazul se prezintă în mai multe modificări ca şi hidrogenul. Apa, H_2O, şi amoniacul, NH_3, spre exemplu, prezintă cîte două modificări, metanul, CH_4, trei, etanul, C_2H_6, şase. Fiecărei modificări îi revine o funcţie de partiţie proprie din care, la temperaturi joase, rezultă o

contribuție rotațională dependentă de temperatură. Spre exemplu, funcțiile de partiție ale celor trei modificări ale metanului sînt date de expresiile :

$$Z_{\mathrm{I}} = 5(1 + 7\ e^{-12\tau/T} + 9\ e^{-20\tau/T} + \ldots),$$

$$Z_{\mathrm{II}} = 9\ e^{-2\tau/T} + 15\, e^{-6\tau/T} + 42\, e^{-12\tau/T} + 54\, e^{-20\tau/T} + \ldots,$$

$$Z_{\mathrm{III}} = 10\ e^{-6\tau/T} + 18\ e^{-20\tau/T} + 22\ e^{-30\tau/T} + \ldots$$

în care $\tau = \dfrac{h^2}{8\pi^2 I k}$. La temperaturi ridicate, cele trei modificări coexistă în proporțiile 5 : 9 : 2.

La temperaturi ridicate, funcțiile de partiție se calculează mai comod prin metoda clasică. Se obțin atunci, după simetria moleculelor, expresiile (VII, 3—19) (VII, 3—26). Prima revine rotatorului asimetric iar a doua, rotatorului simetric. Pentru moleculele poliatomice liniare este valabilă expresia (VII, 3—16). Din aceste funcții de partiție rezultă următoarele contribuții rotaționale la capacitatea calorifică a gazelor poliatomice :

$3\dfrac{R}{2}$ pentru gazele poliatomice formate din molecule neliniare,

$2\dfrac{R}{2}$ pentru gazele poliatomice formate din molecule liniare.

Contribuția vibrațională C_v rezultă din funcția de partiție (VII, 4—24):

$$C_v = R \sum_i \left(\frac{\Theta_i}{T}\right)^2 \frac{e^{\Theta_i/T}}{(e^{\Theta_i/T} - 1)^2},$$

în care temperaturile caracteristice de vibrație Θ_i se deduc din frecvențele vibrațiilor normale. La moleculele poliatomice neliniare, numărul acestora este $(3n-6)$, n fiind numărul atomilor din molecule ; la cele liniare, numărul vibrațiilor normale este egal cu $(3n-5)$. La vibrațiile degenerate corespunde aceeași temperatură caracteristică de vibrație. Spre exemplu, frecvența ν_4 a moleculei de metan egală cu $3{,}918 \cdot 10^{13}\ s^{-1}$ este triplu degenerată ; temperatura caracteristică corespunzătoare, egală cu 1 870°K, trebuie luată de trei ori în calculul contribuției vibraționale.

Redăm temperaturile caracteristice ale cîtorva molecule poliatomice în °K :

H_2O : 2 280, 5 250 (2×)

CO_2 : 954(2×), 1 970, 3 360

CH_4 : 1 870(3×), 2 180 (2×), 4 170, 4 320 (3×)

În paranteze se indică de cîte ori temperatura caracteristică respectivă trebuie luată în calculul contribuției vibraționale la capacitatea calorifică a gazului.

Capacitatea calorifică moleculară C_P a gazelor poliatomice se obține însumînd principalele contribuții, menționate mai sus:

$$C_P = 3\frac{R}{2} + 3\frac{R}{2} + 2\frac{R}{2} + R\sum_{i=1}^{3n-6}\left(\frac{\Theta_i}{T}\right)^2 \frac{e^{\Theta_i/T}}{(e^{\Theta_i/T}-1)^2}, \quad \text{pentru gaze formate din molecule neliniare}$$

$$C_P = 3\frac{R}{2} + 2\frac{R}{2} + 2\frac{R}{2} + R\sum_{i=1}^{3n-5}\left(\frac{\Theta_i}{T}\right)^2 \frac{e^{\Theta_i/T}}{(2^{\Theta_i/T}-1)^2}, \quad \text{pentru gaze formate din molecule liniare}$$

Al treilea termen constant provine din aplicarea formulei lui Mayer. Ultimul termen reprezintă partea dependentă de temperatură a capacității calorifice moleculare C_P.

În tabloul VIII—5 sînt redate valorile capacităților calorifice moleculare C_P ale cîtorva gaze poliatomice, pentru mai multe temperaturi.

TABLOUL VIII—5

Capacitățile calorifice moleculare C_P ale unor gaze poliatomice, în cal · mol^{-1} · grad^{-1}

T, °K	H_2O	CO_2	NH_3	CH_4
300	8,027	8,931	8,499	8,471
400	8,244	10,139	9,279	9,834
500	8,482	10,814	9,962	11,202
700	8,978	11,646	11,234	13,767
1 000	9,738	12,506	—	17,036
1 200	10,248	13,000	14,284	18,798
1 500	11,014	13,699	16,094	20,802
1 800	11,780	14,375	17,899	22,036
2 000	12,548	15,040	—	—

Din cauza unor temperaturi caracteristice relativ reduse (954 la CO_2, 1 870 la CH_4) contribuția vibrațională la capacitatea calorifică a gazelor poliatomice devine apreciabilă la temperaturi relativ coborîte, sub temperatura ordinară. Dacă la temperatura de 300°K, capacitatea calorifică moleculară C_P ar consta numai din contribuțiile translațională și rotațională, ea ar fi de circa 7 cal · mol^{-1} · grad^{-1} pentru CO_2 și de circa 8 cal · mol^{-1} · grad^{-1} pentru celelalte molecule. Din tabloul VIII—5 se vede însă că aceste valori sînt mult depășite (îndeosebi la CO_2), cu excepția apei a cărei capacitate calorifică C_P este apropiată de valoarea prezumată.

La temperaturi foarte mari ($T \to \infty$), contribuția vibrațională devine:

$(3n-6)R$, pentru gaze formate din molecule poliatomice neliniare,

$(3n-5)R$, pentru gaze formate din molecule poliatomice liniare.

Capacitățile calorifice moleculare C_P ale gazelor din tabloul VIII—5 ar urma să ajungă la următoarele valori limită:

$$H_2O: \quad C_P = 14\frac{R}{2} \sim 14 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{grad}^{-1}$$

CO_2: $C_P = 16\dfrac{R}{2} \sim 16$ cal·mol^{-1}·grad^{-1}

NH_3: $C_P = 20\dfrac{R}{2} \sim 20$ " " "

CH_4: $C_P = 26\dfrac{R}{2} \sim 26$ " " "

Pînă la temperatura de 2 000°K, la nici unul din aceste gaze capacitatea calorifică moleculară C_P nu atinge valoarea sa limită.

La capacitatea calorifică a gazelor formate din molecule în care au loc rotații interne urmează să se adauge și contribuția acestora. În aproximația armonică a teoriei rotației interne frînate se poate arăta că aceas-

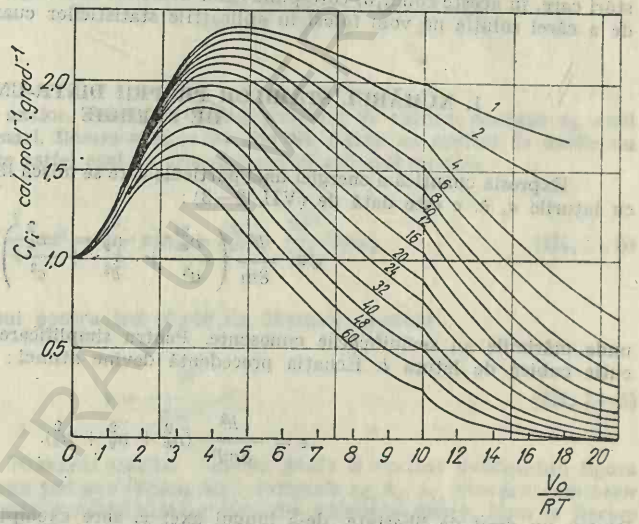


Fig. VIII—7. — Contribuția rotației interne la capacitatea calorifică în funcție de $\dfrac{V_0}{RT}$.

tă contribuție depinde de parametrii $n^2/I_r V_0$ și de V_0/RT, în care n este periodicitatea rotatorului frînat corespunzător, I_r momentul de inerție redus al rotatorului, iar V_0 înălțimea maximă a barierei de potențial (vezi § VII. 7). Capacitățile calorifice, ca și alte mărimi termodinamice, sînt tabelate în funcție de acești parametri[1]. În figura VIII—7 sînt reprezentate contribuțiile rotației interne C_{ri} în funcție de V_0/RT pentru mai multe valori ale celuilalt parametru, exprimate prin $\dfrac{n^2}{I_r V_0} \cdot 10^{-36}$ și notate pe curbe.

Din mersul curbelor rezultă că C_{ri} apare la temperaturi încă scăzute (extremitatea din dreapta a figurii) și crește, trece printr-un maxim pentru a descrește apoi pînă la valoarea clasică $R/2 \sim 1{,}0$ cal·mol^{-1}·grad^{-1}. La frînare puternică, valoarea maximă, de peste 2 cal·mol^{-1}·grad^{-1}, corespunde unui oscilator anarmonic. La o frînare mai moderată, valoarea maximă a contribuției rotației interne nu mai trece de 2 cal·mol^{-1}·grad^{-1}, valoarea teoretică a contribuției oscilatorului armonic.

[1] K. S. Pitzer, *J. Chem. Phys.*, 5, 469 (1937); „Quantum Chemistry", New York, 1953.

Capitolul IX

APLICAȚII ALE STATISTICILOR CUANTICE

În acest capitol vor fi considerate sisteme de particule, între care interacțiile sînt neglijabile, care urmează însă statisticile cuantice. Aceste sisteme pot fi privite ca *gaze perfecte cuantice* [1], spre deosebire de sistemele de particule care urmează statistica clasică a lui Boltzmann, reprezentate prin *gazele perfecte clasice*. Particulele care urmează statistica lui Bose-Einstein sînt numite *bosoni*, cele ce ascultă de statistica lui Fermi-Dirac, *fermioni*, denumind *boltzoni*, particulele pentru care este valabilă statistica clasică.

Atît particulele din gazele cuantice cît și cele din gazele clasice vor fi asimilate cu moleculele monoatomice care execută numai mișcări de translație. Determinarea numărului de stări care, în aceste condiții, corespund unui domeniu de energie constituie problema prealabilă de a cărei soluție ne vom folosi în aplicațiile statisticilor cuantice.

1. NUMĂRUL STĂRILOR PROPRII DINTR-UN DOMENIU DE ENERGIE

Expresia cuantică a energiei unei particule care se mișcă liber într-o cutie paralelipipedică cu laturile a, b, c este dată de (VII, 2—3):

$$\varepsilon = \frac{h^2}{8m}\left(\frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2}\right),$$

unde mărimile au semnificările cunoscute. Pentru simplificarea calculelor vom considera o cutie cubică de latura l. Ecuația precedentă devine atunci:

$$\varepsilon = \frac{h^2}{8ml^2}(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2). \qquad \text{(IX, 1—1)}$$

Pentru un grad de libertate, de-a lungul axei x, spre exemplu, expresia energiei ia forma:

$$\varepsilon_1 = \frac{h^2}{8ml^2} n_x^2. \qquad \text{(IX, 1—2)}$$

Numărul g_1 al stărilor cuantice cu energii cuprinse între zero și ε_1 este evident egal cu n_x și din ecuația precedentă rezultă:

$$g_1 = n_x = \frac{2l}{h}(2m\varepsilon_1)^{1/2}. \qquad \text{(IX, 1—3)}$$

Dacă energia este repartizată pe două grade de libertate, x, y, spre exemplu, energia ε_2 este dată de relația:

$$\varepsilon_2 = \frac{h^2}{8ml^2}(n_x^2 + n_y^2) = \frac{h^2}{8ml^2} r^2, \qquad \text{(IX, 1—4)}$$

---

[1] O prezentare amplă a caracteristicilor gazelor cuantice și clasice: P. T. LANDSBERG, "Thermodynamics", New York, London, 1961, p. 184—250; 306—328.

unde $r^2 = n_x^2 + n_y^2$. Numărul stărilor cuantice cu energii cuprinse între zero și ε_2 se poate deduce considerînd un sistem de două axe rectangulare, pe care se poartă numerele n_x, n_y : (fig. IX—1). La fiecare n_x și n_y pozitiv, întreg sau zero va corespunde un punct pe diagramă care reprezintă o stare cuantică pentru cele două grade de libertate. Cînd energia nu depășește ε_2, n_x și n_y îndeplinesc condiția : $n_x^2 + n_y^2 \leqslant r^2$ și numărul total de stări se găsesc în cadranul cercului de

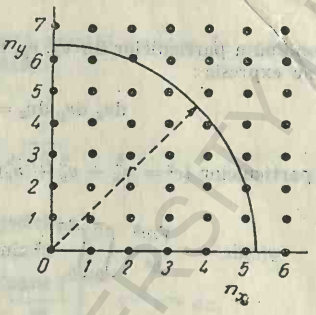


Fig. IX—1. — Stări cuantice pentru două grade de libertate.

rază r, cu centrul în originea axelor. Pentru o valoare suficient de mare a energiei ε_2, cînd numerele cuantice n_x, n_y sînt mari, fiecare unitate de arie din figură va conține în medie un punct. Numărul g_2 de stări este astfel egal cu aria cadranului cercului de rază r :

$$g_2 = \frac{1}{4}\pi r^2 = \frac{1}{4}\pi(n_x^2 + n_y^2) = \frac{\pi l^2}{h^2} 2m\varepsilon_2. \qquad \text{(IX, 1—5)}$$

Să generalizăm procedeul pentru trei grade de libertate, punînd :

$$\varepsilon = \frac{h^2}{8ml^2} r^2, \qquad \text{(IX, 1—6)}$$

unde acum $r^2 \geqslant n_x^2 + n_y^2 + n_z^2$. Numărul stărilor cuantice poate fi evaluat desfășurînd figura în trei dimensiuni și ducînd pe cele trei axe rectangulare numerele n_x, n_y, n_z. Numărul punctelor din octantul sferei de rază r este numărul stărilor cuantice corespunzătoare. Cum la fiecare unitate cubică din octant corespunde un punct, numărul stărilor g ia valoarea :

$$g = \frac{1}{8} \cdot \frac{4}{3} \pi r^3 = \frac{4\pi l^3}{3h^3} (2m\varepsilon)^{3/2} = \frac{4\pi V}{3h^3} (2m\varepsilon)^{3/2}, \qquad \text{(IX, 1—7)}$$

în care $V = l^3$, volumul cutiei în care se află particula.

Numărul stărilor Δg care au energii translaționale cuprinse între ε și $\varepsilon + \Delta\varepsilon$ se află diferențiind relația precedentă:

$$\Delta g = \frac{4\pi m V}{h^3} (2m\varepsilon)^{1/2} \Delta\varepsilon. \qquad \text{(IX, 1—8)}$$

La același rezultat se ajunge egalînd numărul stărilor proprii cu numărul celulelor din spațiul fazelor μ. Volumul celulei unitate din spațiu fiind h^3, numărul stărilor g este dat de expresia :

$$g = \frac{1}{h^3} \int_{-\infty}^{+\infty} \cdots \int_{-\infty}^{+\infty} dx\, dy\, dz\, dp_x\, dp_y\, dp_z. \qquad \text{(IX, 1—9)}$$

Integrînd în raport cu coordonatele și înlocuind momentele liniare prin viteze, rezultă

$$g = \frac{Vm^3}{h^3} \int_{-\infty}^{+\infty} \iiint dv_x\, dv_y\, dv_z, \qquad \text{(IX, 1—10)}$$

m fiind masa comună a particulelor iar v_x, v_y, v_z componentele vitezelor. Trecînd la coordonate sferice se obține expresia:

$$dv_x\, dv_y\, dv_z = c^2 \sin\vartheta\ d\vartheta\, d\varphi\, dc$$

c fiind viteza particulelor ($c^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$). Integrînd în raport cu ϑ și φ, se obține:

$$g(c)dc = \frac{Vm^3}{h^3} \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} c^2 \sin\vartheta\, d\vartheta\, d\varphi\, dc = \frac{4\pi Vm^3}{h^3} c^2 dc. \qquad \text{(IX, 1—11)}$$

Făcînd schimbarea de variabilă indicată de formula (I, 8—1) rezultă:

$$c^2\, dc = \frac{(2\varepsilon)^{1/2}}{m^{3/2}} d\varepsilon.$$

Introducînd acest rezultat în (IX, 1—11) se obține expresia căutată:

$$dg = \frac{4\pi Vm}{h^3} (2m\varepsilon)^{1/2} d\varepsilon, \qquad \text{(IX, 1—12)}$$

care ne dă numărul de stări cu energie cuprinsă între ε și $\varepsilon + d\varepsilon$. Rezultatul concordă cu (IX, 1—8), cu singura deosebire că în deducerea cuantică, domeniul $\Delta\varepsilon$ este mult mai mare.

2. STĂRI PROPRII ÎN ECUAȚIA LUI MAXWELL ȘI BOLTZMANN

Pentru a da un tablou complet privind aplicarea diferitelor statistici la determinarea stărilor proprii ale sistemelor de particule vom începe cu rezultatele obținute cu ajutorul mecanicii statistice clasice.

Vom pleca, în acest scop, de la ecuația de distribuție a lui Maxwell și Boltzmann dată de expresia (VI, 2—1):

$$N_i = \frac{g_i}{Be^{\varepsilon/kT}}, \qquad \text{(IX, 2—1)}$$

în care exponențiala e^{α} a fost înlocuită prin constanta B. Ecuația poate fi scrisă sub forma:

$$dN = \frac{dg}{Be^{\varepsilon/kT}}, \qquad \text{(IX, 2—2)}$$

dN fiind numărul de particule a căror energie se află cuprinsă între ε și $\varepsilon + d\varepsilon$, iar dg numărul de stări din acest domeniu de energie. Dacă energia particulelor se reduce la forma translațională, se poate aplica ecuația (IX, 1—12) pentru evaluarea funcției dg. Introducînd și factorul Q_i

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

pentru a ține seama de eventuale alte forme de degenerare (cum este cea datorată spinului electronic), ecuația precedentă devine:

$$dN = \frac{Q_i}{B} \frac{4\pi Vm}{h^3} (2m\varepsilon)^{1/2} e^{-\varepsilon/kT} d\varepsilon. \qquad (IX, 2-3)$$

Pentru a evalua constanta B, trebuie integrată această ecuație. În acest scop este avantajos să se introducă variabila x, definită prin relația:

$$x = \frac{\varepsilon}{kT}.$$

Atunci, ecuația (IX, 2—3) poate fi scrisă astfel:

$$dN = \frac{Q_i}{B} \cdot \frac{2V}{\pi^{1/2}} \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} x^{1/2} e^{-x} dx. \qquad (IX, 2-4)$$

Prin integrarea acestei expresii [1] se obține succesiv:

$$N = \frac{Q_i}{B} \frac{2V}{\pi^{1/2}} \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} \int_0^\infty x^{1/2} e^{-x} dx = \frac{Q_i}{B} \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} V, \qquad (IX, 2-5)$$

de unde:

$$B = \frac{Q_i}{N} \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} V. \qquad (IX, 2-6)$$

Introducînd această valoare în (IX, 2—3) rezultă:

$$dN = \frac{2\pi N}{(\pi kT)^{3/2}} \varepsilon^{1/2} e^{-\varepsilon/kT} d\varepsilon, \qquad (IX, 2-7)$$

expresie identică cu cea dedusă în § I,8b din legea de distribuție a vitezelor după Maxwell

Energia totală E a unui mol de gaz este dată de relația:

$$E = \int_0^N \varepsilon \, dN$$

și utilizînd expresia (IX, 2—7) pentru dN:

$$E = \frac{2\pi N}{(\pi kT)^{3/2}} \int_0^\infty \varepsilon^{3/2} e^{-\varepsilon/kT} d\varepsilon = \frac{3}{2} NkT = \frac{3}{2} RT. \qquad (IX, 2-8)$$

Se obține astfel expresia cunoscută a energiei translaționale a unui mol de gaz ideal, clasic.

---

[1] Apendice XII.

BCU IAȘI CENTRALA UNIVERSITY LIBRARY

3. APLICAȚII ALE STATISTICII BOSE-EINSTEIN

Să considerăm acum un gaz perfect care urmează statistica lui Bose-Einstein. Sistemul fiind format din particule punctiforme, energia sa se reduce la forma translațională. Prin analogie cu (IX, 2—2) ecuația (VI, 3—9) poate fi scrisă sub forma:

$$dN = \frac{dg}{Be^{\varepsilon/kT}-1}, \qquad \text{(IX, 3—1)}$$

dN, dg și B având aceleași semnificări ca mai sus. Înlocuind factorul dg prin valoarea sa dată de (IX, 1—12) și incluzînd factorul Q_t pentru alte forme de degenerare, se obține expresia:

$$dN = \frac{4\pi Vm}{h^3} Q_t (2m\varepsilon)^{1/2} \frac{d\varepsilon}{Be^{\varepsilon/kT}-1}. \qquad \text{(IX, 3—2)}$$

Introducînd variabila x, ca și mai înainte, ecuația (IX, 3—2) devine:

$$dN = \frac{2Q_t}{\pi^{1/2}} \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} V \frac{x^{1/2}dx}{Be^x-1}. \qquad \text{(IX, 3—3)}$$

Punînd:

$$Q_t = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} V \qquad \text{(IX, 3—4)}$$

și înlocuind produsul $Q_t Q_t$ prin Q, rezultă:

$$dN = \frac{2Q}{\pi^{1/2}} \frac{x^{1/2}dx}{Be^x-1}. \qquad \text{(IX, 3—5)}$$

Integrînd, se poate scrie:

$$N = \frac{2Q}{\pi^{1/2}} \int_0^\infty \frac{x^{1/2}dx}{Be^x-1}. \qquad \text{(IX, 3—6)}$$

Energia translațională totală E a N particule din sistem este dată de expresia:

$$E = \int_0^\infty \varepsilon\, dN = \frac{2\,kT\,Q}{\pi^{1/2}} \int_0^\infty \frac{x^{3/2}\,dx}{Be^x-1}. \qquad \text{(IX, 3—7)}$$

Pentru evaluarea integralei din (IX, 3—6) și (IX, 3—7) să observăm că B este mai mare decît unitatea. Altfel, pentru valori suficient de mici ale energiei ε, N_t din ecuația (VI, 3—9) devine negativ, ceea ce este imposibil. În aceste condiții, $(Be^x-1)^{-1}$ se poate dezvolta într-o serie care converge repede:

$$(Be^x-1)^{-1} = \frac{e^{-x}}{B}\left(1 + \frac{e^{-x}}{B} + \frac{e^{-2x}}{B^2} + \cdots\right). \qquad \text{(IX, 3—8)}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Integrînd termen cu termen, rezultă:

$$\int_0^\infty \frac{x^{1/2}dx}{Be^x-1} = \frac{1}{B}\int_0^\infty x^{1/2}e^{-x}\,dx + \frac{1}{B^2}\int_0^\infty x^{1/2}e^{-2x}dx + \cdots = \frac{\pi^{1/2}}{2B}\left(1 + \frac{1}{2^{3/2}B} + \right.$$

$$\left. + \frac{1}{3^{3/2}B^2} + \cdots\right). \qquad \text{(IX, 3—9)}$$

Din (IX, 3—6) se obține, succesiv:

$$N = \frac{Q}{B}\left(1 + \frac{1}{2^{3/2}B} + \frac{1}{3^{3/2}B^2} + \cdots\right), \qquad \text{(IX, 3—10)}$$

$$B = \frac{Q}{N}\left(1 + \frac{1}{2^{3/2}B} + \frac{1}{3^{3/2}B^2} + \cdots\right). \qquad \text{(IX, 3—11)}$$

La fel se efectuează integrala din (IX, 3—7):

$$\int_0^\infty \frac{x^{3/2}dx}{Be^x-1} = \frac{1}{B}\int_0^\infty x^{3/2}e^{-x}dx + \frac{1}{B^2}\int_0^\infty x^{3/2}e^{-x}dx + \cdots$$

$$= \frac{3\pi^{1/2}}{4B}\left(1 + \frac{1}{2^{5/2}B} + \frac{1}{3^{5/2}B^2} + \cdots\right). \qquad \text{(IX, 3—12)}$$

Energiei E îi revine deci expresia:

$$E = \frac{3kTQ}{2B}\left(1 + \frac{1}{2^{5/2}B} + \frac{1}{3^{5/2}B^2} + \cdots\right) \qquad \text{(IX, 3—13)}$$

și înlocuind constanta B prin valoarea sa din (IX, 3—11):

$$E = \frac{3}{2}NkT\left(1 - \frac{1}{2^{5/2}B} - \frac{1}{3^{5/2}B^2} - \cdots\right). \qquad \text{(IX, 3—14)}$$

Într-o primă aproximație, B poate fi înlocuit prin Q/N, care este valoarea sa clasică din (IX, 2—6), la care se reduce cînd B este mare. Pentru E se obține expresia finală:

$$E = \frac{3}{2}RT\left[1 - \frac{1}{2^{5/2}}\left(\frac{N}{Q}\right) - \frac{1}{3^{5/2}}\left(\frac{N}{Q}\right)^2 - \cdots\right). \qquad \text{(IX, 3—15)}$$

Energia gazului care urmează statistica lui Bose-Einstein diferă de energia gazului ideal, clasic format din boltzoni.

Să comparăm în continuare presiunea gazului ideal format din bosoni cu presiunea gazului ideal, clasic. Se poate arăta că și pentru gazul care urmează statistica Bose-Einstein este valabilă ecuația:

$$P = \frac{2}{3}\frac{E}{V}$$

ca și pentru gazul ideal clasic. Înlocuind energia E prin expresiile sale (IX, 3—14), (IX, 3—15) rezultă:

$$P = \frac{RT}{V}\left(1 - \frac{1}{2^{5/2}B} - \frac{1}{3^{5/2}B^2} - \cdots\right) = \frac{RT}{V}\left[1 - \frac{1}{2^{5/2}}\left(\frac{N}{Q}\right) - \frac{1}{3^{5/2}}\left(\frac{N}{Q}\right)^2 - \cdots\right]. \qquad \text{(IX, 3—16)}$$

Presiunea gazului ideal care urmează statistica Bose-Einstein diferă de presiunea gazului ideal, clasic care este RT/V. Abaterea gazului ideal Bose-Einstein de la comportarea gazului ideal clasic se numește *degenerare a gazului*; ea depinde de valoarea cantității $1/B$. Din (IX, 3—7) și (IX, 3—11) se obține următoarea valoare a acestei cantități:

$$\frac{1}{B} \approx \frac{N}{Q} \approx \frac{N}{Q_i V}\left(\frac{h^2}{2\pi m k T}\right)^{3/2}. \qquad \text{(IX, 3—17)}$$

De aici rezultă că degenerarea gazului este de așteptat pentru particule de masă mică, la temperaturi joase și la volume mici V, adică la presiuni ridicate.

Pentru cele mai multe gaze $1/B \sim 10^{-5}$ la temperatura și presiunea ordinară. Abaterile lor de la comportarea ideală, datorate degenerării sînt cu mult mai mici decît abaterile obișnuite, datorate forțelor intermoleculare și deci nu pot fi observate.

Heliul întrunește cîteva condiții pentru a permite să se observe degenerarea gazului: pondere moleculară redusă, punct de fierbere coborît — 4,2°K la presiunea atmosferică. La această presiune volumul molar al gazului este 345 cm³; din ecuația (IX, 3—17) rezultă pentru heliu: $1/B = 0{,}134$.

Din ecuațiile (IX, 3—15) și (IX, 3—16) rezultă că energia internă și presiunea unui gaz Bose-Einstein sînt mai mici decît ale unui gaz ideal clasic, la aceeași temperatură și la același volum. Aceste proprietăți rezultă din funcția de distribuție (IX, 3—1). În adevăr, pentru nivele ridicate de energie, unitatea poate fi neglijată față de $Be^{\varepsilon/kT}$ și numărul moleculelor cu energii cuprinse într-un anumit domeniu este același ca în mecanica statistică clasică. La stări de energii mai coborîte, prezența termenului -1 la numitor mărește numărul particulelor din gazul Bose-Einstein față de gazul care urmează statistica clasică: efectul statisticii Bose-Einstein constă a mări numărul moleculelor în nivelele de joasă energie. La temperaturi foarte coborîte și la presiuni mari are loc o degenerare extremă a gazului în urma căreia se așteaptă o condensare, fără a fi datorată forțelor intermoleculare (*condensare Einstein*) [1].

O aplicație importantă își găsește statistica lui Bose-Einstein la studiul radiațiilor, care iese însă din cadrul acestei lucrări.

4. APLICAȚII ALE STATISTICII LUI FERMI-DIRAC

Ecuația de distribuție (VI, 4—10) a lui Fermi-Dirac poate fi pusă sub forma:

$$\mathrm{d}N = \frac{\mathrm{d}g}{Be^{\varepsilon/kT}+1}, \qquad \text{(IX, 4—1)}$$

în care mărimile au semnificările de mai sus. Introducînd valorile factorului $\mathrm{d}g$ din (IX, 1—12) rezultă:

$$\mathrm{d}N = \frac{2Q}{\pi^{1/2}} \frac{x^{1/2}\mathrm{d}x}{Be^x + 1}, \qquad \text{(IX, 4—2)}$$

[1] Pentru o prezentare completă a fenomenului: H. Eyring, D. Henderson, B. J. Stover, E. M. Eyring, "Statistical Mechanics and Dynamics", New York, London, Sydney, 1964, p. 140.

unde Q și x au semnificările din ecuațiile analoage din statistica lui Bose-Einstein. Integrînd se obține:

$$N = \frac{2Q}{\pi^{1/2}} \int_0^\infty \frac{x^{1/2}\mathrm{d}x}{Be^x + 1}, \qquad \text{(IX, 4—3)}$$

iar expresia energiei totale E, devine:

$$E = \frac{2kTQ}{\pi^{1/2}} \int_0^\infty \frac{x^{3/2}\mathrm{d}x}{Be^x + 1}. \qquad \text{(IX, 4—4)}$$

Evaluarea integralei se simplifică atunci cînd $B > 1$, adică $\alpha > 0$. Această condiție nu este însă necesară în statistica lui Fermi-Dirac, cum era în statistica lui Bose-Einstein. Valoarea lui α poate fi atît pozitivă cît și negativă, fără a crea dificultăți. Dacă $\alpha > 0$ și $B > 1$, sînt întrunite condițiile pentru o *degenerare slabă*. Procedeul de calcul este atunci similar cu cel urmat în statistica lui Bose-Einstein. Astfel, dacă $B > 1$, se poate scrie:

$$(Be^x + 1)^{-1} = \frac{e^{-x}}{B}\left(1 - \frac{e^{-x}}{B} + \frac{e^{-2x}}{B^2} - \cdots\right). \qquad \text{(IX, 4—5)}$$

Expresia este asemănătoare cu $(Be^x - 1)^{-1}$, cu deosebirea că semnele termenilor din paranteză alternează. Trecînd peste detaliile de calcul vom reda numai rezultatele care se obțin pentru un gaz Fermi-Dirac:

$$E = \frac{3}{2} RT\left(1 + \frac{1}{2^{5/2}B} - \frac{1}{3^{5/2}B^2} + \cdots\right) =$$

$$= \frac{3}{2} RT\left[1 + \frac{1}{2^{5/2}}\left(\frac{N}{Q}\right) - \frac{1}{3^{5/2}}\left(\frac{N}{Q}\right)^2 + \cdots\right], \qquad \text{(IX, 4—6)}$$

$$P = \frac{RT}{V}\left(1 + \frac{1}{2^{5/2}B} - \frac{1}{3^{5/2}B^2} + \cdots\right) =$$

$$= \frac{RT}{V}\left[1 + \frac{1}{2^{5/2}}\left(\frac{N}{Q}\right) - \frac{1}{3^{5/2}}\left(\frac{N}{Q}\right)^2 + \cdots\right], \qquad \text{(IX, 4—7)}$$

$$\frac{1}{B} \approx \frac{N}{Q} = \frac{N}{Q_i V}\left(\frac{h^2}{2\pi mkT}\right)^{3/2}. \qquad \text{(IX, 4—8)}$$

Aceste ecuații dau energia totală și presiunea în condițiile unei degenerări slabe. Deviațiile de la comportarea gazului ideal clasic sînt de același ordin de mărime ca și ale gazului Bose-Einstein. De aceea nu pot fi observate decît la gaze formate din particule ușoare: gazul electronic și ^3He [1] la care statistica lui Fermi-Dirac este aplicabilă.

[1] ^3He a fost descoperit de W. H. Keesom și M. Wolfke, *Proc. K. Ned. Akad. Wet.*, 31, 90 (1928). A fost obținut după al doilea război mondial, la Los Alamos, ca produs secundar al reacțiilor nucleare. Privitor la amestecurile de ^4He și ^3He: E. G. D. Cohen, *Science*, 197, 11 (1977).

La temperaturi joase constanta B devine subunitară, cînd sînt date condițiile pentru o *extremă degenerare a gazului*. Rezultatele precedente nu mai sînt valabile și efectuarea integralelor din (IX, 4—3) și (IX, 4—4) este mult mai dificilă. La $T = 0$, calculele se simplifică însă și rezultatele astfel obținute sînt importante. La această temperatură B este foarte mic sau zero și ecuația (IX, 4—3) ia forma simplă:

$$N = \frac{2Q}{\pi^{1/2}} \int_0^{\frac{1}{B}} x^{1/2} \mathrm{d}x, \qquad \text{(IX, 4—9)}$$

în care limita superioară de integrare, ∞ a fost înlocuită prin $1/B$, deoarece B a fost egalat cu zero. Efectuînd integrarea se obține:

$$N = \frac{4Q}{3\pi^{1/2}} \frac{1}{B^{2/3}}; \qquad \frac{1}{B} = \left(\frac{3\pi^{1/2} N}{4Q}\right)^{2/3}. \qquad \text{(IX, 4—10)}$$

Cum $Q = Q_t Q_t = Q_t \left(\frac{2\pi m k T}{h^2}\right)^{3/2} V$, ultima relație devine:

$$\frac{1}{B} = \frac{h^2}{2mkT} \left(\frac{3N}{4\pi V Q_t}\right)^{2/3}, \qquad \text{(IX, 4—11)}$$

V fiind volumul ocupat de cele N particule.

Energia E_0, la $T = 0$, se obține din (IX, 4—4) punînd $B = 0$:

$$E_0 = \frac{2kTQ}{\pi^{1/2}} \int_0^{\frac{1}{B}} x^{3/2} \mathrm{d}x = \frac{4\,kTQ}{5\pi^{1/2}} \frac{1}{B^{5/2}}. \qquad \text{(IX, 4—12)}$$

Înlocuind pe $1/B$ prin valoarea sa din (IX, 4—11) rezultă:

$$E_0 = \frac{3Nh^2}{10\ m} \left(\frac{3N}{4\pi V Q_t}\right)^{2/3}. \qquad \text{(IX, 4—13)}$$

Spre deosebire de statistica clasică și de statistica lui Bose-Einstein care pentru $T = 0$, duc la $E_0 = 0$, gazul lui Fermi-Dirac posedă o energie apreciabilă la această temperatură.

Conform ecuației (IX, 1—12), numărul stărilor $\mathrm{d}g$ cu energie între ε și $\varepsilon + \mathrm{d}\varepsilon$ este:

$$\mathrm{d}g = Q_t \frac{4\pi V m}{h^3} (2m\varepsilon)^{1/2} \mathrm{d}\varepsilon, \qquad \text{(IX, 4—14)}$$

Q_t fiind introdus pentru a ține seama de alți factori de degenerare. Numărul stărilor $\overset{*}{g}$ cu energie sub o anumită valoare ε_F este dat de expresia:

$$\overset{*}{g} = Q_t \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \int_0^{\varepsilon_F} \varepsilon^{1/2} \mathrm{d}\varepsilon = \frac{4\pi V}{3h^3} Q_t (2m\varepsilon_F)^{3/2}. \qquad \text{(IX, 4—15)}$$

BCU IAȘI CENTRUL DE INFORMARE LIBRARY

Totodată, făcînd $B = 0$ în (IX, 4—1), rezultă $N_i = g_i$. Deci g din ecuația precedentă poate fi identificat cu numărul particulelor N:

$$N = Q_i \frac{4\pi V}{3h^3} (2m\varepsilon_F)^{3/2}, \qquad \text{(IX, 4—16)}$$

$$\varepsilon_F = \frac{h^2}{2m} \left(\frac{3N}{4\pi V Q_i} \right)^{2/3}. \qquad \text{(IX, 4—17)}$$

Comparînd acest din urmă rezultat cu (IX, 4—11) rezultă:

$$\frac{\varepsilon_F}{kT} = \frac{1}{B}, \qquad \text{(IX, 4—18)}$$

iar din (IX, 4—12), (IX, 4—10):

$$E_0 = \frac{3}{5} N\varepsilon_F. \qquad \text{(IX, 4—19)}$$

Energia ε_F astfel definită este denumită *energia Fermi*; ea reprezintă energie de cel mai înalt nivel, completat la $T = 0$, pentru un sistem dat. Energia unei singure particule la zero absolut este E_0/N adică $\frac{3}{5}\varepsilon_F$.

Statistica lui Fermi-Dirac se aplică la electroni, la așa-numitul „gaz electronic". Pentru electroni $Q_i = 2$ ca urmare a două posibilități de orientare și ecuația (IX, 4—13) devine:

$$E_0 = \frac{3Nh^2}{40\ m} \left(\frac{3N}{\pi V} \right)^{2/3}. \qquad \text{(IX, 4—20)}$$

Este expresia energiei a N electroni, care, la $T=0$, ocupă volumul V. Cum $P = 2/3 \frac{E}{V}$, ecuația (IX, 4—19) conduce la expresia:

$$P = \frac{2N}{5V} \varepsilon \qquad \text{(IX, 4—21)}$$

pentru presiunea electronilor la zero absolut.

Comportarea unui gaz format din fermioni se deosebește profund de gazele formate din bosoni sau boltzoni. Acestea din urmă au la $T=0$, presiuni egale cu zero, pe cînd gazul lui Fermi are o presiune apreciabilă la această temperatură.

Deasupra temperaturii de zero absolut, la care există încă o degenerare considerabilă a gazului, adică $B \ll 1$, evaluarea integralelor din (IX, 4—3), (IX, 4—4) prezintă dificultăți[1]. Aici vom da numai rezultatele. Energia E poate fi dezvoltată în seria rapid convergentă:

$$E = \frac{3}{5} N\varepsilon_F \left[1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{\varepsilon_F} \right)^2 - \frac{\pi^4}{16} \left(\frac{kT}{\varepsilon_F} \right)^4 + \cdots \right], \qquad \text{(IX, 4—22)}$$

care se reduce la (IX, 4—19) pentru $T=0$. Presiunea gazului poate fi dedusă din energia E prin metoda obișnuită.

---

[1] Pentru evaluarea integralelor: J. E. MAYER, M. G. MAYER, op. cit., p. 378.

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Capitolul X

MECANICA STATISTICĂ A ANSAMBLELOR

Elementele de mecanică statistică prezentate în capitolele V—VIII au aplicabilitate limitată la sisteme de particule libere, între care nu se exercită forţe de interacţie. Această limitare provine din faptul că la deducerea ecuaţiilor s-a utilizat o metodă care implică posibilitatea de a exprima energia E a unui sistem prin energiile individuale ε_i ale particulelor sale constituente :

$$E = N_0\,\varepsilon_0 + N_1\,\varepsilon_1 + \ldots + N_i\varepsilon_i + \ldots = \sum N_i\,\varepsilon_i,$$

deoarece energia unei particule libere este independentă de energia şi starea celorlalte particule. Pentru sisteme între ale căror particule constituente acţionează forţe, cum sînt gazele reale, lichidele, solidele, o asemenea expresie nu poate fi scrisă. În aceste sisteme, o particulă posedă atît energie cinetică cît şi energie potenţială care, în principiu, depinde de coordonatele tuturor celorlalte molecule. Energia unei particule singulare devine astfel o cantitate ambiguă şi o împărţire a moleculelor după energiile lor individuale nu are sens.

Pentru a extinde mecanica statistică şi la sisteme de particule cu interacţie, Gibbs a introdus *metoda ansamblelor*, un ansamblu constînd dintr-un mare număr de sisteme identice, independente. Sistemele individuale, de proporţii macrofizice, formate obişnuit dintr-un mol de substanţă, îndeplinesc acelaşi rol în ansamblu pe care-l îndeplineau particulele în sistemele de particule independente. Energia sistemelor care compun ansamblul nu este fixată dar suma energiilor lor, adică energia ansamblului poate fi. Prin această metodă, calculul distribuţiei particulelor independente dintr-un sistem după energiile acestora poate fi aplicat şi la sisteme formate din particule între care acţionează forţe.

1. SISTEME ŞI ANSAMBLE. MEDII. TEORIA ERGODICĂ

Atomii, moleculele, ionii..., pot reprezenta, în condiţii determinate, sisteme materiale. În cele ce urmează vom considera însă numai sisteme macrofizice, formate dintr-un mare număr de particule, între care se exercită interacţii.

Plecînd de la un sistem real (un mol de gaz, spre exemplu) ca sistem de referinţă, să formăm o colecţie de numeroase sisteme identice cu acesta, constituite din acelaşi număr şi acelaşi fel de particule, conţinute în recipiente

de asemenea identice. Fiecare din aceste replici ale sistemului de referinţă este complet independentă de celelalte; ele diferă între ele prin fazele mişcării particulelor din diferitele recipiente. O astfel de colecţie constituie un *ansamblu* de sisteme. Varietatea dinamică oferită de sistemele din ansamblu reprezintă proprietăţile sistemului real desfăşurate în cursul timpului adică fiecare configuraţie prin care sistemul de referinţă trece în decursul timpului este reprezentată în ansamblu printr-unul sau mai multe sisteme. Ansamblul permite astfel vizualizarea instantanee a întregii evoluţii în timp a unui sistem real. Imaginea oferită de ansamblu va reprezenta cu atît mai fidel acest sistem, cu cît numărul replicilor sale va fi mai mare. La limită, acest număr poate fi considerat infinit.

Starea dinamică a fiecărui sistem din ansamblu este reprezentată printr-un punct în spaţiul fazic γ. Dacă numărul sistemelor este suficient de mare, se poate defini o densitate continuă $\rho(p, q)$ a punctelor din spaţiul γ, astfel ca $\rho\, dp\, dq$ să reprezinte numărul de puncte din elementul de volum $dp\, dq$. Obişnuit, densitatea se normează aşa ca să devină densitate de probabilitate. În acest scop se introduce o funcţie $f(p, q, t)$ definită prin relaţia:

$$f(p, q, t) = \frac{\rho(p, q)}{\iint \rho(p, q)\, dp\, dq}, \qquad (X, 1-1)$$

numită *funcţia densităţii de probabilitate* sau *funcţia de distribuţie*. Din definiţia funcţiei $f(p, q, t)$ rezultă nemijlocit valabilitatea expresiei:

$$\int f(p, q, t)\, dp\, dq = \frac{1}{N} \iint \rho(p, q)\, dp\, dq = 1. \qquad (X, 1-1')$$

Introducerea ideii de ansamblu reprezintă un mare pas înainte în calcularea valorilor medii ale mărimilor fizice macroscopice. Acestea sînt *medii temporare* de-a lungul unui fragment de traiectorie din spaţiul fazelor. Astfel, o asemenea mărime G, fiind determinată de starea dinamică a sistemului, putem scrie: $G = G(p, q)$. Să considerăm cazul unui sistem perfect izolat. Fie p_0, q_0 momentele şi coordonatele sale la timpul t^0. Efectuarea mediei temporare $\bar{G}_t$ a mărimii G implică însumarea valorilor $G(p, q)$ într-un interval de timp τ, începînd din momentul t^0 şi divizarea rezultatului prin τ:

$$\bar{G}_t = \frac{1}{\tau} \int_{t_0}^{t_0+\tau} G(p, q)\, dt. \qquad (X, 1-2)$$

În gaze nu prea condensate, în care predomină ciocnirile intermoleculare binare, timpul τ trebuie să fie relativ lung faţă de durata care separă două ciocniri consecutive. În general, media temporară a unei mărimi poate fi obţinută în intervale de timp variind de la microsecunde la secunde sau ore, după cerinţele sistemului şi ale aparatelor de măsură. Spre exemplu, un cristal de permanganat de potasiu dintr-un pahar de apă poate avea nevoie de un an pentru a difuza ca să formeze o soluţie uniformă pe cînd fluctuaţia de presiune produsă de căderea cristalului în pahar se amortizează într-o milisecundă.

Gibbs a sugerat înlocuirea mediei temporare $\bar{G}_t$ prin *media de ansamblu* $\bar{G}_a$, definită prin relația :

$$\bar{G}_a = \iint f(p, q, t)\, G(p, q)\, dp\, dq, \qquad (X, 1-3)$$

$G(p, q)$ fiind valoarea mărimii în momentul t, cînd starea dinamică a sistemului este definită prin coordonatele p, q. Echivalența dintre cele două medii $\bar{G}_t$ și $\bar{G}_a$ nu poate fi riguros fundamentată și trebuie acceptată ca *postulat* a cărui valabilitate este dovedită experimental prin justețea consecințelor care decurg din aplicarea sa.

Boltzmann a încercat să dea o justificare acestui postulat prin *așa-numita teorie ergodică*. Sistemele închise, cu o energie dată, sînt reprezentate în spațiul fazic γ prin puncte de pe o hipersuprafață $E(p, q) = \text{const.}$, cu $(2fN-1)$ dimensiuni. *Traiectoriile descrise de punctele figurative pe hipersuprafața energiei se numesc ergode* (din ἔργον și ὁδός). Forma traiectoriilor este determinată, firește, de legile mecanicii. Dacă ergodele ar ocoli anumite regiuni din hipersuprafață — le-ar lăsa libere — integrarea în raport cu aceste regiuni, la formarea mediei temporare, ar trebui omisă, ceea ce implică cunoașterea completă a ergodei. Cum o asemenea cunoaștere nu este posibilă, din cauza complexității problemei, nu există altă ieșire pentru a calcula pe cale simplă valorile medii, prin identificarea mediei temporare cu media de ansamblu, decît să se admită următoarea concepție despre ergode : Punctul figurativ al unui sistem trece, în decursul timpului, odată prin fiecare punct de pe hipersuprafața energiei (ipoteza ergodică) sau cel puțin oricît de aproape de fiecare punct de pe această suprafață (ipoteza cvasiergodică).

Se poate arăta însă că nici un sistem mecanic, cu excepția cazului unui singur grad de libertate, nu poate asculta de ipoteza ergodică. Sînt însă ușor de construit sisteme ne-ergodice. Spre exemplu, traiectoria unei molecule dintr-un gaz care ciocnește elastic pereții paraleli ai recipientului și perpendicular pe aceștia, evitînd ciocnirile cu alte molecule, nu trece prin toate punctele din spațiul fazic, compatibile cu energia sa.

Neumann[1] și Birkhoff[2] au arătat că pentru aproape toate sistemele fizice media temporară a unei mărimi fizice poate fi înlocuită prin media de ansamblu. Acest rezultat nu exclude însă posibilitatea existenței unei traiectorii a cărei medie temporară să difere de media de ansamblu. Totodată media temporară ar trebui luată pe un interval infinit de timp, pe cînd măsurătorile curente decurg în intervale de timp finite.

Principala dificultate de care se izbește mecanica clasică la căutarea de sisteme ergodice este aceea că se întîlnesc mereu mișcări periodice în care o mare parte din suprafața de energie este ocolită. Astfel, în sistemul solar, orbitele din afara planului ecliptic care au aceeași energie ca și cele din acest plan și sînt energetic posibile, nu au fost niciodată parcurse în cele 5 miliarde de ani de cînd există acest sistem ci numai orbitele din planul ecliptic. Ar trebui un timp încă mai lung pentru ca punctul figurativ al sistemului solar să se apropie cît de puțin de toate punctele energetic posibile din spațiul fazelor.

---

[1] J. von Neumann, *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A.*, 18, 70, 263 (1932).
[2] G. D. Birkhoff, *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A.*, 17, 650, 656 (1931).

Din cauza dificultăților care apar la construirea mecanicii statistice pe teoria ergodică, în abordarea modernă se consideră ca *postulat fundamental* propoziția că *toate regiunile accesibile din spațiul fazelor au probabilități egale a priori pentru volume egale.*

2. TEOREMA LUI LIOUVILLE. ECHILIBRUL STATISTIC

Să considerăm un ansamblu format din $\mathcal{N}$ sisteme identice. Din definiția funcției de probabilitate $f(p, q, t)$, dată în (X, 1—1), se vede că aceasta reprezintă fracția din cele $\mathcal{N}$ puncte din spațiul fazelor; $\mathcal{N} f(p, q, t)\mathrm{d}p\ \mathrm{d}q$ este numărul punctelor din elementul de volum $\mathrm{d}p\mathrm{d}q$, iar $\mathcal{N} f(p, q, t)$densitatea punctelor din fază în punctul p, q.

Presupunînd cunoscută dependența de timp a funcției $f(p, q, t)$, să urmărim variația sa elementară $\mathrm{d}f$ provenită din variațiile elementare infinitezimale $\mathrm{d}p$, $\mathrm{d}q$, $\mathrm{d}t$:

$$\mathrm{d}f = \frac{\partial f}{\partial t}\mathrm{d}t + \sum_i \left(\frac{\partial f}{\partial p_i}\mathrm{d}p_i + \frac{\partial f}{\partial q_i}\mathrm{d}q_i\right). \qquad (X,\ 2—1)$$

Atunci variația funcției f cu timpul, de-a lungul unei traiectorii naturale din spațiul fazelor este:

$$\frac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}t} = \frac{\partial f}{\partial t} + \sum_i \left(\frac{\partial f}{\partial p_i}\dot{p}_i + \frac{\partial f}{\partial q_i}\dot{q}_i\right), \qquad (X,\ 2—2)$$

în care $\dot{p}_i$, $\dot{q}_i$ reprezintă derivate în raport cu timpul. Spre deosebire de $\mathrm{d}f/\mathrm{d}t$, derivata parțială $\partial f/\partial t$ dă variația funcției cu timpul într-un punct fix p,q din spațiul fazelor. Potrivit teoremei lui Liouville:

$$\frac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}t} = 0.$$

Pentru a demonstra teorema să considerăm un volum arbitrar dar fix V din spațiul fazelor, mărginit de suprafața s. Numărul punctelor $\mathcal{N}_V$ din volumul V, în momentul t, este:

$$\mathcal{N}_V = \mathcal{N}\int_V f(p, q, t)\,\mathrm{d}p\,\mathrm{d}q.$$

Deci:

$$\frac{\mathrm{d}\mathcal{N}_V}{\mathrm{d}t} = \mathcal{N}\int_V \frac{\partial f}{\partial t}\,\mathrm{d}p\,\mathrm{d}q. \qquad (X,\ 2—3)$$

Din numărul punctelor care trec prin suprafața s în unitatea de timp se obține o altă expresie pentru $\dfrac{\mathrm{d}\mathcal{N}_V}{\mathrm{d}t}$:

$$\frac{\mathrm{d}\mathcal{N}_V}{\mathrm{d}t} = -\mathcal{N}\int_s f\boldsymbol{u}, \boldsymbol{n}\,\mathrm{d}s,$$

în care n este vectorul unitar normal, iar vectorul u are, în spațiul fazic, componentele:

$$\dot{p}_1 \cdots \dot{p}_{fN}, \dot{q}_1 \cdots \dot{q}_{fN}$$

Trecînd de la integrala de suprafață la integrala de volum, se poate scrie:

$$\frac{\mathrm{d}\mathfrak{N}_V}{\mathrm{d}t} = -\int_V \Delta(fu)\mathrm{d}p\,\mathrm{d}q,$$

unde vectorul fu are semnificarea:

$$f\dot{p}_1 \cdots f\dot{p}_N, f\dot{q}_1 \cdots f\dot{q}_N. \qquad (X,\ 2-4)$$

Din compararea ecuațiilor (X, 2—3) și (X, 2—4) rezultă:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \sum_i \left(\frac{\partial f\dot{p}_i}{\partial p_i} + \frac{\partial f\dot{q}_i}{\partial q_i} \right) = 0 \qquad (X,\ 2-5)$$

sau:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \sum_i \left(\frac{\partial f}{\partial p_i}\dot{p}_i + \frac{\partial f}{\partial q_i}\dot{q}_i \right) + f \sum_i \left(\frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} + \frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} \right) = 0.$$

Ținînd seama de ecuațiile canonice ale lui Hamilton[1], ultima paranteză devine:

$$\frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} + \frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} = -\frac{\partial^2 H}{\partial q_i \partial p_i} + \frac{\partial^2 H}{\partial p_i \partial q_i} = 0. \qquad (X,\ 2-6)$$

Aceasta fiind egală cu zero, rezultă:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \sum_i \left(\frac{\partial f}{\partial p_i}\dot{p}_i + \frac{\partial f}{\partial q_i}\dot{q}_i \right) = 0. \qquad (X,\ 2-7)$$

Comparînd acest rezultat cu (X, 2—2) se obține ecuația:

$$\frac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}t} = 0 \qquad (X,\ 2-8)$$

și teorema este demonstrată.

Înlocuind derivatele $\dot{p}_i$, $\dot{q}_i$ prin expresiile lor date de ecuațiile de mișcare ale lui Hamilton [1], ecuația (X, 2—7) devine:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \sum_i \left(\frac{\partial f}{\partial q_i}\frac{\partial H}{\partial p_i} - \frac{\partial f}{\partial p_i}\frac{\partial H}{\partial q_i} \right) = \frac{\partial f}{\partial t} + [f, H] = 0. \qquad (X,\ 2-9)$$

---

[1] Apendice VIII, ecuațiile (2—10).

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Suma din stînga egalității, care formează *paranteza lui Poisson*, a fost înlocuită prin expresia $[f, H]$.

Înmulțind ecuația (X, 2—8) cu $\mathscr{N}$ se obține:

$$\mathscr{N}\frac{df}{dt} = \frac{d(\mathscr{N}f)}{dt} = \frac{d\rho}{dt}. \qquad (X, 2-10)$$

Cum $\mathscr{N}f$ reprezintă densitatea punctelor în fază, ρ, teorema lui Liouville poate fi enunțată ca *principiul conservării densității în spațiul fazelor.*

Ecuația (X, 2—8) poate fi utilizată pentru a deduce un alt important principiu din mecanica statistică. Să considerăm, în acest scop, o regiune finită $\Delta\tau$ din spațiul γ dar suficient de mică pentru ca densitatea sistemului de puncte să rămînă constantă în toată regiunea. Numărul punctelor $\Delta\mathscr{N}$ din regiune este:

$$\Delta\mathscr{N} = \mathscr{N}f\Delta\tau. \qquad (X, 2-11)$$

Diferențiind această expresie în raport cu timpul t, rezultă:

$$\frac{d\Delta\mathscr{N}}{dt} = \mathscr{N}\frac{\partial f}{\partial t}\Delta\tau + \mathscr{N}f\frac{d(\Delta\tau)}{dt}. \qquad (X, 2-12)$$

Suprafața care limitează regiunea considerată este permanent determinată de punctele care se aflau inițial pe suprafață. Din cauza unicității mișcărilor mecanice nici un punct din interiorul regiunii limitată de suprafață nu o poate părăsi: punctele de pe suprafață acționează ca un fel de peliculă subțire, continuă, care închide toate punctele din regiune. Deoarece, punctele din fază nu pot fi nici create nici distruse (nu există nici surse, nici groapă) numărul $\Delta\mathscr{N}$ de puncte trebuie să rămînă constant:

$$\frac{d\Delta\mathscr{N}}{dt} = 0. \qquad (X, 2-13)$$

Cum, potrivit ecuației (X, 2 — 8), $\frac{\partial f}{\partial t} = 0$, rezultă:

$$\frac{d(\Delta\tau)}{dt} = 0. \qquad (X, 2-14)$$

Volumul regiunii din spațiul γ, ocupat de un număr determinat de puncte din fază, nu variază cu timpul. Forma regiunii se poate schimba fără restricții dar volumul, limitat de pelicula ipotetică menționată, rămîne neschimbat. Acest rezultat a fost strict fundamentat pentru o regiune redusă din spațiul fazelor dar poate fi extins la orice regiune deoarece ea poate fi privită ca formată prin juxtapunerea mai multor regiuni reduse, pentru care acest rezultat este pe deplin valabil.

Rezultatul exprimat prin ecuația (X, 2—14) poate fi enunțat ca *principiu al conservării extensiunii în fază.*

Un ansamblu se află în *echilibru statistic* cînd probabilităţile de a găsi punctele figurative în diferitele regiuni din spaţiul γ sînt independente de timp. În asemenea condiţii, nu variază cu timpul nici valorile medii ale mărimilor care caracterizează sistemele din ansamblu. De asemenea, densitatea punctelor din spaţiul γ trebuie să rămînă independentă de timp, adică :

$$\left(\frac{\partial \rho}{\partial t}\right)_{p,q} = \mathfrak{N}\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{p,q} = 0 \qquad \text{(X, 2—15)}$$

sau :

$$\frac{\partial f(p, q, t)}{\partial t} = 0 \qquad \text{(X, 2—16)}$$

Această relaţie este satisfăcută dacă f este constantă în raport cu coordonatele p, q sau dacă $f = f(\alpha)$, unde $\alpha = \alpha\,(p, q)$ este o constantă a mişcării. Constantele de mişcare reprezintă mărimi ale unui sistem cum este energia, care, dacă sistemul este închis, nu variază cu timpul. În adevăr dacă α este o constantă a mişcării :

$$[H,\alpha] = 0. \qquad \text{(X, 2—17)}$$

Dacă f este funcţie de o constantă a mişcării, adică $f = f(\alpha)$, atunci :

$$[H,f] = \frac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}\alpha}[H, \alpha] = 0. \qquad \text{(X, 2—18)}$$

Comparînd acest rezultat cu (X, 2—9) se obţine ecuaţia (X, 2—16) care exprimă condiţia de echilibru statistic.

3. ANSAMBLE DE SISTEME ÎNCHISE

Ansamblele se deosebesc între ele prin condiţiile la care sînt supuse interacţiile dintre sistemele constituente. În cazul cel mai simplu, fiecare sistem din ansamblu este presupus *închis* şi de volum determinat dar separat de vecinii săi prin pereţi permeabili la căldură (diatermici) care permit schimbul de căldură între sisteme aşa ca acestea să se afle în echilibru termic. Un asemenea ansamblu utilizat pentru prima dată de Gibbs, este numit *ansamblu canonic*.

Pentru analiza ansamblului canonic, să considerăm un atare ansamblu izolat, format din $\partial\mathfrak{l}$ sisteme macroscopice identice, închise, ocupînd fiecare acelaşi volum V. Fie $\mathcal{V}$ volumul, iar $\mathcal{E}$ energia ansamblului. Aceste precizări ne arată că *ansamblul* canonic *de sisteme* este complet analog cu *ansamblul de particule* considerate în § V, 1 şi V, 2 şi poate fi descris deci

prin ecuații asemănătoare cu cele deduse în acel capitol. Așa cum presupuneam acolo că energiile individuale ale moleculelor $\varepsilon_0, \varepsilon_1, \ldots \varepsilon_i \ldots$ se pot schimba între ele, tot așa vom presupune aici că energia poate trece de la un sistem macrofizic la altul, fiecare putînd fi asociat cu una din energiile $E_0, E_1 \ldots E_i \ldots$ De asemenea, distribuția sistemelor între aceste energii poate fi redată, la un moment dat, prin tabloul:

energii	$E_0,$	$E_1 \ldots E_i \ldots$
degenerări	$g_0,$	$g_1 \ldots g_i \ldots$
număr de sisteme	$\mathcal{N}_0,$	$\mathcal{N}_1 \ldots \mathcal{N}_i \ldots$

Condițiile restrictive la care este supusă distribuția sînt analoge cu (V, 1—1) și (V, 1—2):

$$\sum \mathcal{N}_i = \mathcal{N} \qquad (X, 3-1)$$

$$\sum \mathcal{N}_i E_i = \mathcal{E}. \qquad (X, 3-2)$$

Totalitatea stărilor Ω din ansamblu este dată atunci de ecuația:

$$\Omega = \mathcal{N}! \prod \frac{g_i^{\mathcal{N}_i}}{\mathcal{N}_i!}, \qquad (X, 3-3)$$

care corespunde ecuației (V, 2—2).

Procedînd ca în § V, 2 și aplicînd aproximația lui Stirling deoarece $\mathcal{N}, \mathcal{N}_1 \ldots \mathcal{N}_i \ldots$ sînt numere mari, se obține ecuația de distribuție:

$$\mathcal{N}_i = \frac{\mathcal{N}\, g_i(E_i) e^{-\beta E_i}}{\sum g_i(E_i) e^{-\beta E_i}}, \qquad (X, 3-4)$$

în care $\beta = \frac{1}{kT}$. Expresia:

$$\mathcal{Z} = \sum g_i(E_i) e^{-E_i/kT} \qquad (X, 3-5)$$

reprezintă *funcția de partiție* (suma de stare) *a ansamblului*. Însumarea trebuie efectuată pentru toate energiile $E_0, E_1 \ldots E_i \ldots$ ale sistemului așa cum în (V, 2—14) se efectua pentru energiile individuale $\varepsilon_0, \varepsilon_1, \ldots \varepsilon_i \ldots$ ale particulelor. Degenerarea $g_i(E_i)$ poate fi egalată cu unitate, cînd (X, 3—5) devine:

$$\mathcal{Z} = \sum e^{-E_i/kT}. \qquad (X, 3-6)$$

Ambele formule (X, 3—5) și (X, 3—6) sînt utilizate în literatură pentru funcția de partiție a ansamblului.

Să dăm ecuației (X, 3—6) o formulare de care ne vom folosi ulterior. În acest scop să notăm energia E prin hamiltonianul H:

$$H(p,q) = \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m} + \Phi(q), \qquad (X, 3-7)$$

în care în loc de $q_1 \ldots q_{3N}$ s-a introdus notaţia simplă q. La înlocuirea sumei prin integrare trebuie înmulţit cu elementul de volum $\mathrm{d}p\ \mathrm{d}q = \mathrm{d}p_1 \ldots \mathrm{d}p_{3N}\mathrm{d}q_1 \ldots \mathrm{d}q_{3N}$ din spaţiul fazic şi împărţit totodată cu h^{3N} pentru a nu altera semnificarea expresiei. Pentru sisteme formate din particule identice, cum se presupune în cazul de faţă, mai trebuie împărţit prin $N!$ deoarece interschimbarea particulelor dintr-un sistem nu duce la stări noi. Se obţine astfel următoarea expresie a funcţiei de partiţie:

$$\mathfrak{Z} = \frac{1}{N!h^{3N}} \iint \mathrm{e}^{-\frac{H(p,q)}{kT}} \mathrm{d}p\, \mathrm{d}q. \qquad (X,\ 3-8)$$

Integrarea în raport cu momentele se poate efectua fără dificultate

$$\int \mathrm{e}^{-\frac{\sum_{i=1}^{3N} p_i^2}{2mkT}} p_1 \ldots \mathrm{d}p_{3N} = \left[\int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{e}^{-\frac{p^2}{2mkT}} \mathrm{d}p\right]^{3N} = (2\pi mkT)^{\frac{3N}{2}}.$$

Funcţia de partiţie ia atunci forma:

$$\mathfrak{Z} = \frac{1}{N!}\left(\frac{(2\pi mkT}{h^2}\right)^{\frac{3N}{2}} \int \mathrm{e}^{-\frac{\Phi(q)}{kT}} \mathrm{d}q. \qquad (X,\ 3-9)$$

Expresia

$$Q = \frac{1}{N!}\int \mathrm{e}^{-\frac{\Phi(q)}{kT}} \mathrm{d}q \qquad (X,\ 3-10)$$

este numită *integrală de configuraţie* sau *funcţie de partiţie configuraţională*. Funcţia de partiţie $\mathfrak{Z}$ devine atunci:

$$\mathfrak{Z} = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{\frac{3N}{2}} Q.$$

Pentru sistemele de particule cu interacţie, $\mathfrak{Z}$ joacă acelaşi rol ca şi funcţia de partiţie Z în statistica sistemelor de particule independente. Astfel, urmînd calea din § VII, 7, se obţine expresia energiei ansamblului:

$$\mathcal{E} = \mathcal{N}\, kT^2 \left(\frac{\partial \ln \mathfrak{Z}}{\partial T}\right)_V, \qquad (X,\ 3-11)$$

care corespunde ecuaţiei (VII, 1—2). Deosebit de importantă însă este ecuaţia:

$$\bar{E} = kT^2 \left(\frac{\partial \ln \mathfrak{Z}}{\partial T}\right)_V, \qquad (X,\ 3-12)$$

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

care dă energia medie a unui sistem din ansamblu:

$$\bar{E} = \frac{\mathcal{E}}{\mathcal{N}},$$

așa cum ecuația (VII, 1—3) exprimă energia medie ε a unei singure particule independente.

Tot astfel expresiile:

$$\mathcal{E} = k \ln \Omega \qquad \text{(X, 3—13)}$$

$$\mathcal{E} = \mathcal{N} k \ln \mathfrak{Z} + \mathcal{N} kT \left(\frac{\partial \ln \mathfrak{Z}}{\partial T} \right)_V, \qquad \text{(X, 3—14)}$$

$$\mathcal{A} = - \mathcal{N} kT \ln \mathfrak{Z}, \qquad \text{(X, 3—15)}$$

corespund ecuațiilor (V, 3—14), (VII, 1—6) și (VII, 1—7). Mărimilor medii corespunzătoare le revin expresiile:

$$\bar{S} = \frac{\mathcal{E}}{\mathcal{N}} = k \ln \mathfrak{Z} + kT \left(\frac{\partial \ln \mathfrak{Z})}{\partial T} \right)_V, \qquad \text{(X, 3—16)}$$

$$\bar{A} = \frac{\mathcal{A}}{\mathcal{N}} = - kT \ln \mathfrak{Z}, \qquad \text{(X, 3—17)}$$

care în statistica particulelor independente corespund mărimilor medii respective, proprii moleculelor.

În sfîrșit, pentru sisteme la care singurul parametru mecanic exterior este presiunea mai pot fi scrise relațiile:

$$P = - \left(\frac{\partial \bar{A}}{\partial V} \right) = kT \left(\frac{\partial \ln \mathfrak{Z}}{\partial V} \right)_T, \qquad \text{(X, 3—18)}$$

$$\bar{H} = \bar{E} + PV = kT^2 \left(\frac{\partial \ln \mathfrak{Z}}{\partial T} \right)_V + kTV \left(\frac{\partial \ln \mathfrak{Z}}{\partial V} \right)_T, \qquad \text{(X, 3—19)}$$

$\bar{H}$ fiind entalpia medie a sistemelor.

Un alt ansamblu de importanță fundamentală este *ansamblul microcanonic*. El constă din sisteme izolate, pentru care sînt specificate energia și volumul. Funcția de distribuție f, ca și densitatea ρ care îi este proporțională, sînt definite printr-o distribuție uniformă de puncte într-o regiune cuprinsă între două suprafețe de energie vecine din spațiul fazelor, în afara căreia nu mai există puncte figurative. Matematic, ansamblul microcanonic este definit prin condițiile:

$f(E) = f_0$ (constantă), pentru hamiltonianul $H(p, q)$ cuprins între

$$E \text{ și } E + dE, \qquad \text{(X, 3—20)}$$

$$f(E) = 0, \text{ în afară.}$$

Cînd $E \to 0$ se obţine un *ansamblu superficial* în care toate sistemele au aceeaşi energie E.

Funcţia f nedepinzînd decît de E, ansamblul microcanonic este un ansamblu staţionar şi reprezintă un sistem de energie cunoscută, într-o stare macrofizică staţionară.

Deoarece energia E din (X, 3—20) este constantă, înlocuind sistemele din ansamblu prin particule se obţin aceleaşi rezultate, deduse prin metode mai simple în capitolul V. De aceea, statistica dezvoltată în acest capitol este adesea numită statistica ansamblului microcanonic. Ecuaţia (X, 3—20) se dovedeşte însă utilă la deducerea densităţii pentru un sistem canonic[1].

Menţionăm de asemenea *ansamblul izoterm-izobar* introdus de Guggenheim[2]. Este un ansamblu de sisteme închise, în echilibru termic şi mecanic cu mediul ambiant. Un sistem din ansamblu îşi poate schimba volumul cînd sistemele vecine se dilată. Numărul sistemelor $\mathcal{N}_i$ din ansamblu care ocupă volumul V_s şi posedă energia E_i este dat de ecuaţia :

$$\mathcal{N}_i = \mathcal{N} \frac{g(V_s\, E_i)\, e^{-\frac{E_i + PV_s}{kT}}}{\sum\limits_{V,E} g(V_s E_i) e^{-\frac{E_i + PV_s}{kT}}}, \qquad (X, 3—21)$$

drubla sumă extinzîndu-se asupra valorilor volumului V şi energiei E iar g_i fiind degenerările exprimate prin numărul stărilor caracterizate prin acelaşi volum V şi energie E_i. Expresia :

$$\mathcal{Z} = \sum_{V,E} g(V_s, E_i) e^{-\frac{E_i + PV_s}{kT}} \qquad (X, 3—22)$$

reprezintă funcţia de partiţie a ansamblului pentru P şi T constante.

4. ANSAMBLE DE SISTEME DESCHISE

Sistemele între care au loc schimburi de energie şi de materie — de particule — sînt numite *sisteme deschise*. Schimbările fizice de stare şi reacţiile chimice au loc în aceste sisteme deschise. Ansamblul format din sisteme deschise, la temperatură constantă, de volum dat V, a fost introdus iniţial de Gibbs şi se numeşte *mare ansamblu canonic*. Sistemele din ansamblu pot conţine particule de un singur fel sau de mai multe feluri.

Să considerăm mai întîi cazul în care sistemele din ansamblu conţin un singur fel de particule. Fie $\mathcal{N}$ numărul sistemelor din ansamblu şi V volumul lor comun. Numărul particulelor N dintr-un sistem este variabil dar se poate defini un număr mediu $\bar{N}$; atunci, numărul total de par-

[1] C. KITTEL, "Elementary Statistical Physics", New York, 1958, p. 45. H. EYRING, D. HENDERSON, E. J. STOVER, E. M. EYRING, op. cit., p. 99.

[2] E. A. GUGGENHEIM, *J. Chem. Phys.*, 7, 103 (1939); T. L. HILL, "Statistical Mechanics", New York, Toronto, London, 1956, p. 72.

ticule din ansamblu este $\mathcal{N}\bar{N}$. Energia totală a ansamblului este $\mathcal{N}\ \bar{E}$, $\bar{E}$ fiind energia medie a sistemelor. Nivelele de energie ale unui sistem sînt o funcție de volumul V. Din cauza potențialului de interacție dintre particule, energia nivelelor este de asemenea funcție de numărul particulelor din volumul V, ceea ce vom specifica prin notația $E_{Ni}(V)$ care reprezintă energia pentru starea i a unui sistem format din N particule. Într-un moment determinat ansamblul se prezintă ca o distribuție de $\mathcal{N}_{N,i}$ sisteme care au N particule, în starea i, $\mathcal{N}_{N,j}$ particule în starea j ... Probabilitatea de a găsi un sistem în starea Ni este $\frac{\mathcal{N}_{N,i}}{\mathcal{N}}$. Numărul modurilor care corespunde la o distribuție este dat de expresia:

$$\Omega = \prod_{N\ i} \frac{\mathcal{N}\,!}{\mathcal{N}_{N,i}\,!}. \qquad (X,\ 4-1)$$

Distribuția se extinde la toate valorile numărului N — de la 0 la $\bar{N}$ — și pentru un volum dat V, la toate stările i — de la energii egale cu zero pînă la $\bar{E}$. Distribuția cea mai probabilă este supusă la condiții potrivit cărora numărul sistemelor, energia totală și numărul total de particule din ansamblu sînt invariabile, adică:

$$\sum_N \sum_i \mathcal{N}_{N,i} = \mathcal{N},\ \sum_N \sum_i \delta\,\mathcal{N}_{N,i} = 0, \qquad (X,\ 4-2)$$

$$\sum_N \sum_i \mathcal{N}_{N,i} E_{N,i} = \mathcal{N}\,\bar{E},\ \sum_N \sum_i E_{N,i}\,\delta\,\mathcal{N}_{N,i} = 0, \qquad (X,\ 4-3)$$

$$\sum_N \sum_i \mathcal{N}_{N,i}\,N = \mathcal{N}\,\bar{N},\ \sum_N \sum_i N\,\delta\,\mathcal{N}_{N,i} = 0. \qquad (X,\ 4-4)$$

Urmînd calea obișnuită vom forma $\delta \ln \Omega$:

$$\delta \ln \Omega = -\sum_{N,i} \ln \mathcal{N}_{N,i}\,\delta\,\mathcal{N}_{N,i}, \qquad (X,\ 4-5)$$

unde pentru simplificarea notației s-a însemnat dubla sumă prin $\sum_{N,i}$. Aplicînd metoda multiplicatorilor lui Lagrange, se înmulțește ultima ecuație din (X, 4—2) cu α, din (X, 4—3) cu $-\beta$ și din (X, 4—4) cu $\ln \lambda$ și se adună rezultatele cu (X, 4—5):

$$\sum_{N,i} [-\ln \mathcal{N}_{N,i} + \alpha - \beta\,E_{N,i} + N \ln\lambda]\delta\mathcal{N}_{N,i} = 0.$$

Cum $\delta\mathcal{N}_{N,i}$ este diferit de zero, se obține finalmente condiția:

$$-\ln \mathcal{N}_{N,i} + \alpha - \beta\,E_{N,i} + N \ln \lambda = 0 \qquad (X,\ 4-6)$$

sau:

$$\mathcal{N}_{N,i} = e^{\alpha} \lambda^N e^{-\beta E_{N,i}}. \qquad (X,\ 4-7)$$

Pentru a elimina constanta α utilizăm condiția (X, 4—2):

$$\sum_{N,i} \mathcal{N}_{N,i} = \mathcal{N} = e^{\alpha} \sum_{N,i} \lambda^N e^{-\beta E_{N,i}}.$$

Deci:

$$e^{\alpha} = \frac{\mathcal{N}}{\sum_{N,i} \lambda^N e^{-\beta E_{N,i}}}.$$

Atunci, ecuația (X, 4—7) devine:

$$\mathcal{N}_{N,i} = \mathcal{N} \frac{\lambda^N e^{-\frac{E_{N,i}}{kT}}}{\sum_{N,i} \lambda^N e^{-\frac{E_{N,i}}{kT}}}, \qquad (X, 4—8)$$

unde constanta β a fost înlocuită prin valoarea sa $1/kT$. Ecuația (X, 4—8) reprezintă legea de distribuție pentru marele ansamblu. Expresia:

$$\Xi_G = \sum_{N,i} \lambda^N e^{-\frac{E_{N,i}}{kT}} \qquad (X, 4—9)$$

este funcția de partiție a marelui ansamblu sau *marea funcție de partiție.*

Mărimile medii $\bar{E}$, $\bar{N}$ și presiunea medie $\bar{P}$ din ansamblu se pot obține acum ușor. Astfel, din (X, 4—3), (X,4—8) și (X, 4—9) se obține succesiv:

$$\bar{E} = \sum_{N,i} \frac{\mathcal{N}_{N,i} E_{N,i}}{\mathcal{N}} = \frac{\sum_{N,i} E_{N,i} \lambda^N e^{-\frac{E_{N,i}}{kT}}}{\sum_{N,i} \lambda^N e^{-\frac{E_{N,i}}{kT}}} = \frac{\sum_{N,i} E_{N,i} \lambda^N e^{-\frac{E_{N,i}}{kT}}}{\Xi_G}$$

sau:

$$\bar{E} = \frac{kT^2}{\Xi_G} \left(\frac{\partial \Xi_G}{\partial T} \right)_{\lambda,V} = kT^2 \left(\frac{\partial \ln \Xi_G}{\partial T} \right)_{\lambda,V}. \qquad (X, 4—10)$$

Din (X, 4—4), (X,4—8) și (X, 4—9) se obține $\bar{N}$:

$$\bar{N} = \sum_{N,i} \frac{N \lambda^N e^{-\frac{E_{N,i}}{kT}}}{\Xi_G}$$

sau:

$$\bar{N} = \frac{\lambda}{\Xi_G} \left(\frac{\partial \Xi_G}{\partial \lambda} \right)_{T,V} = \left(\frac{\partial \ln \Xi_G}{\partial \ln \lambda} \right)_{T,V}. \qquad (X, 4—11)$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

În sfirșit, presiunea $\bar{P}$ este media de ansamblu a cîtului diferențial $-\frac{\partial E_{N,i}}{\partial V}$:

$$\bar{P} = -\sum_{N,i} \frac{\lambda^N e^{-\frac{E_{Ni}}{kT}}}{\mathfrak{Z}_G} \cdot \frac{\partial E_{N,i}}{\partial V} = \frac{kT}{\mathfrak{Z}_G}\left(\frac{\partial \mathfrak{Z}_G}{\partial V}\right)_{\lambda,T}$$

sau :

$$\bar{P} = kT\left(\frac{\partial \ln \mathfrak{Z}_G}{\partial V}\right)_{\lambda,T}. \qquad (X, 4-12)$$

Dintre funcțiile termodinamice, important este să formăm expresia entropiei medii $\bar{S}$ a sistemelor și a energiei libere A a lui Helmholtz. După definiția lui Boltzmann, entropia medie $\bar{S}$ a unui sistem din ansamblu rezultă din relația :

$$\mathfrak{N}\bar{S} = k \ln \Omega. \qquad (X, 4-13)$$

Formînd expresia probabilității de stare Ω și făcînd uz de aproximația lui Stirling, se obține :

$$\bar{S} = -k \ln \lambda \left(\sum_{N,i} \frac{\mathfrak{N}_{N,i}}{\mathfrak{N}} N\right) + \frac{1}{T} \sum_{N,i} \frac{\mathfrak{N}_{N,i}}{\mathfrak{N}} E_{N,i} + k \ln \mathfrak{Z}_G .$$

Dar $\sum_{N,i} \frac{\mathfrak{N}_{N,i}}{\mathfrak{N}} N = \bar{N}$ iar $\sum_{N,i} \frac{\mathfrak{N}_{N,i}}{\mathfrak{N}} E_{N,i} = \bar{E}$; deci expresia precedentă ia forma :

$$\bar{S} = -k\bar{N} \ln \lambda + \frac{\bar{E}}{T} + k \ln \mathfrak{Z}_G. \qquad (X, 4-14)$$

Energia liberă A a sistemului este atunci :

$$A = \bar{E} - T\bar{S} = k\bar{N}T \ln\lambda - kT \ln \mathfrak{Z}_G. \qquad (X, 4-15)$$

O expresie importantă a marelui ansamblu se obține introducînd potențialul chimic μ, definit prin ecuația :

$$\mu = \left(\frac{\partial A}{\partial \bar{N}}\right)_{V,T}. \qquad (X, 4-16)$$

Din (X, 4—15) rezultă :

$$\mu = kT \ln \lambda + k\bar{N}T\left(\frac{\partial \ln \lambda}{\partial \bar{N}}\right)_{V,T} - kT\left(\frac{\partial \ln \mathfrak{Z}_G}{\partial \bar{N}}\right)_{V,T}. \qquad (X, 4-17)$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Ultimii doi termeni din această relaţie sînt egali între ei şi se anulează În adevăr:

$$\left(\frac{\partial \ln \Xi_G}{\partial \bar{N}}\right)_{V,T} = \left(\frac{\partial \ln \Xi_G}{\partial \lambda}\right)_{V,T} \cdot \left(\frac{\partial \ln \lambda}{\partial \bar{N}}\right)_{V,T}. \qquad (X, 4-18)$$

Din (X, 4—11) rezultă că primul factor din produsul din dreapta egalităţii este egal cu $\bar{N}$, iar $kT\left(\frac{\partial \ln \Xi_G}{\partial \bar{N}}\right)_{V,T} = k\bar{N}T\left(\frac{\partial \ln \lambda}{\partial \bar{N}}\right)_{V,T}$.

Finalmente:

$$\mu = kT \ln \lambda, \quad \lambda = e^{\frac{\mu}{kT}}, \qquad (X, 4-19)$$

Ecuaţia de distribuţie (X, 4—8) se poate scrie atunci sub forma:

$$\mathcal{N}_{N,i} = \mathcal{N} \frac{e^{\frac{N\mu - E_{N,i}}{kT}}}{\sum e^{\frac{N\mu - E_{N,i}}{kT}}}, \qquad (X, 4-20)$$

iar marea funcţie de partiţie devine:

$$\Xi_G = \sum e^{\frac{N\mu - E_{N,i}}{kT}}. \qquad (X, 4-21)$$

De notat că mărimile $\bar{N}$, $\bar{E}$, $\bar{S}$, $\bar{P}$ sînt medii de ansamblu, medierea efectuîndu-se în raport cu toate sistemele din ansamblu. Potenţialul chimic μ nu depinde de N, *i*. El este acelaşi pentru toţi membrii din ansamblu: este potenţialul chimic al sistemului de referinţă ale cărui replici sînt membrii ansamblului. Potenţialul chimic poate fi privit ca variabilă independentă, determinat de $\bar{N}$, V şi T.

Mărimea λ — un alt parametru termodinamic — stă într-o strînsă legătură cu diferitele definiţii termodinamice ale activităţii, care vor fi pe larg considerate în partea de termodinamică chimică. Fiind independentă de alegerea stării de referinţă, mărimea λ a fost numită *activitate absolută*.

Aşa cum uşor se poate vedea, marea funcţie de partiţie Ξ_G poate fi exprimată cu ajutorul funcţiei canonice de partiţie. În adevăr, comparînd expresiile (X, 4—21) şi (X,3—6), se poate scrie:

$$\Xi_G = \sum_N Z(V, T)\, e^{\frac{N\mu}{kT}}, \qquad (X, 4-22)$$

unde funcţia de partiţie canonică a fost însemnată prin $Z(V, T)$.

Generalizarea rezultatelor precedente pentru cazul cînd sistemele din marele ansamblu conţin mai multe feluri de particule A, B,... nu

comportă dificultăţi. Dacă N_A, N_B, ... reprezintă numărul de particule A, B... dintr-un sistem, energia $E_{N_A,N_B\ldots i}$ pentru starea i depinde de N_A, N_B... Marea funcţie de partiţie ia atunci forma:

$$\Xi_G(\mu_A, \mu_B \ldots V,T)=\sum_{N_A N_B \ldots i} e^{\frac{N_A\mu_A+N_B\mu_B+\ldots-E_{N_A,N_B,\ldots i}}{kT}}, \quad (X,4-23)$$

în care μ_A, μ_B... sînt potenţiale chimice ale componentelor A, B... Funcţia de distribuţie este dată de expresia:

$$\mathcal{N}_{N_A,N_B\ldots i}=\mathcal{N}\frac{e^{\frac{N_A\mu_A+N_B\mu_B+\ldots-E_{N_A,N_B\ldots i}}{kT}}}{\Xi_G(\mu_A,\mu_B\ldots V,T)} \quad (X,4-24)$$

Următoarele relaţii importante se pot deduce uşor:

$$\bar{E}=kT^2\left[\frac{\partial \ln \Xi_G(\mu_A,\mu_B,\ldots V,T)}{\partial T}\right]_{\frac{\mu_A}{T},\frac{\mu_B}{T}\ldots V}, \quad (X,4-25)$$

$$\bar{P}=kT\left[\frac{\partial \ln \Xi_G(\mu_A,\mu_B,\ldots V,T]}{\partial V}\right]_{\mu_A,\mu_B\ldots T}, \quad (X,4-26)$$

$$\bar{N}_A=kT\left[\frac{\partial \ln \Xi_G(\mu_A,\mu_B,\ldots V,T)}{\partial \mu_A}\right]_{\mu_B,\ldots V,T} \quad (X,4-27)$$

şi expresiile similare pentru $\bar{N}_B\ldots$

$$\bar{S}=\frac{\bar{E}}{T}+k\ln\Xi_G(\mu_A,\mu_B,\ldots,V,T)-\frac{N_A\mu_A+N_B\mu_B+\ldots}{T} \quad (X,4-28)$$

$$A=\bar{E}-T\bar{S}=N_A\mu_A+N_B\mu_B+\ldots-kT\ln\Xi_G(\mu_A,\mu_B,\ldots,V,T) \quad (X,4-29)$$

Marea funcţie de partiţie se dovedeşte utilă pentru tratarea problemelor de mecanică statistică ridicate de sistemele formate din particule care acţionează între ele. Rezultatele obţinute sînt exprimate cu ajutorul variabilelor(μ, T, V). Apare atunci problema exprimării rezultatelor prin variabilele mai adecuate $\bar{N}$, T, V sau $\bar{N}$, T, $\bar{P}$.

În încheiere să menţionăm şi aşa-numitul *ansamblu generalizat*. Este un ansamblu format din sisteme în echilibru mecanic, termic şi material cu exteriorul. A fost introdus prima dată de Guggenheim[1]. Lăsînd la o

[1] E. A. Guggenheim, *J. Chem. Phys.*, **7** (103) (1939); T. L. Hill, op. cit, p. 72.

parte degenerările, funcţia de distribuţie a ansamblului generalizat poate fi scrisă sub forma:

$$\mathcal{N}_{N_A,N_B\ldots V,E_{N_A},N_B\ldots i} = \mathcal{N} \frac{e^{\frac{N_A\mu_A+N_B\mu_B+\ldots-E_{N_A,N_B\ldots i}-PV}{kT}}}{\sum_{N_A,N_B,\ldots iV,E_{N_A}\ldots i} e^{\frac{N_A\mu_A+N_B\mu_B+\ldots-E_{N_A,N_B\ldots i}-PV}{kT}}}, \qquad (X,\ 4-30)$$

unde expresia:

$$\Xi_{gen.} = \sum_{N_A,N_B,\ldots V,E_{N_A}\ldots i} e^{\frac{N_A\mu_A+N_B\mu_B+\ldots-E_{N_A,N_B\ldots i}-PV}{kT}} \qquad (X,\ 4-31)$$

reprezintă funcţia de partiţie corespunzătoare. Mărimile care figurează în aceste expresii au semnificările de mai sus.

Ca exemplu de sistem în echilibru termic, mecanic şi material cu exteriorul se poate considera un cristal în contact cu o mare cantitate din vaporii săi de echilibru.

5. FLUCTUAŢII

Dacă N_i este numărul particulelor dintr-un sistem caracterizate prin aceeaşi mărime G (cum ar fi energia lor individuală), iar G_i este valoarea mărimii G în starea i a sistemului, atunci valoarea medie $\bar{G}$ a acestei mărimi este dată de relaţia:

$$\bar{G} = \sum_i \frac{N_i G_i}{N} = \sum_i \frac{N_i}{N} G_i, \qquad (X,\ 5-1)$$

N fiind numărul total al particulelor din sistem. Dar raportul N_i/N reprezintă funcţia de distribuţie a mărimii G între particulele sistemului, egală cu probabilitatea de a găsi sistemul în starea i, pe care o vom însemna prin p_i. Valoarea medie $\bar{G}$ devine:

$$\bar{G} = \sum_i p_i G_i. \qquad (X,\ 5-2)$$

Deviaţia de la medie este $G-\bar{G}$, iar deviaţia medie de la media $\overline{G-\bar{G}}$ este definită prin relaţia $\overline{G-\bar{G}} = \sum_i p_i (G_i - \bar{G})$; ea este egală cu zero. În adevăr:

$$\overline{G-\bar{G}} = \sum p_i (G_i - \bar{G}) = \sum (p_i G_i - \bar{G} p_i) = \bar{G}_i - \bar{G} = 0, \qquad (X,5-3)$$

deoarece $\sum p_i = 1$.

BCU IAŞI - CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

O măsură semnificativă a exactității distribuției este deviația pătratică medie:

$$\overline{(G-\bar{G})^2} = \sum p_i(G_i-\bar{G})^2 = \sum p_i G_i^2 - 2\bar{G}\sum p_i G_i + \bar{G}^2 \sum p_i =$$

$$= \overline{G^2} - 2\bar{G}^2 + \bar{G}^2 = \overline{G^2} - \bar{G}^2. \qquad (X, 5-4)$$

Notînd deviația pătratică medie prin $\overline{\delta G^2}$, se poate scrie:

$$\overline{\delta G^2} = \overline{(G-\bar{G})^2} = \overline{G^2} - \bar{G}^2. \qquad (X, 5-5)$$

În cele ce urmează vor fi considerate numai fluctuații ale energiei în ansamble canonice și mari canonice precum și fluctuațiile de densitate în marele ansamblu canonic.

Într-un ansamblu canonic, probabilitatea de a găsi sistemul în starea i decurge din (X, 3 — 4) din care, neglijînd degenerările, rezultă $p_i = \frac{e^{-\beta E_i}}{\Xi}$. Să calculăm deviația $\overline{\delta E^2}$:

$$\overline{\delta E^2} = \overline{E^2} - \bar{E}^2 = \sum p_i (E_i - \bar{E})^2, \qquad (X, 5-6)$$

$$\overline{E^2} = \sum p_i E^2 = \frac{\sum E_i^2 e^{-\beta E_i}}{\sum e^{-\beta E_i}} = \frac{1}{\Xi}\frac{\partial^2 \Xi}{\partial \beta^2} = \frac{1}{\Xi}\frac{\partial}{\partial \beta}\left(\frac{\partial \Xi}{\partial \beta}\right).$$

Cum însă din (X, 3—12), $\bar{E} = -\frac{1}{\Xi}\frac{\partial \Xi}{\partial \beta}$ rezultă $\frac{\partial \Xi}{\partial \beta} = -\bar{E}\Xi$ și din relația precedentă se obține:

$$\overline{E^2} = \frac{1}{\Xi}\frac{\partial}{\partial \beta}(-\bar{E}\Xi) = -\frac{\bar{E}}{\Xi}\frac{\partial \Xi}{\partial \beta} - \frac{\partial \bar{E}}{\partial \beta} = \bar{E}^2 - \frac{\partial \bar{E}}{\partial \beta}. \qquad (X, 5-7)$$

Dar:

$$-\frac{\partial \bar{E}}{\partial \beta} = k T^2 C_V, \qquad (X, 5-8)$$

unde C_V este capacitatea calorifică la volum constant. Din (X, 5—7) rezultă:

$$\overline{\delta E^2} = \overline{E^2} - \bar{E}^2 = kT^2 C_V. \qquad (X, 5-9)$$

Deci:

$$\left(\frac{\overline{\delta E^2}}{\bar{E}^2}\right)^{1/2} = \left(\frac{kT^2 C_V}{\bar{E}^2}\right)^{1/2}. \qquad (X, 5-10)$$

Cantitatea $\left(\frac{\overline{\delta E^2}}{\bar{E}^2}\right)^{1/2}$ reprezintă măsura *fluctuației fracționare* a energiei.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Pentru un gaz perfect $E = 3N\,\frac{kT}{2}$, iar $C_V = \frac{3}{2}Nk$. Deci:

$$\left(\frac{\overline{\delta E^2}}{\bar{E}^2}\right)^{1/2} \sim \frac{1}{N^{1/2}}.$$

Fluctuaţia fracţionară este foarte mică, de ordinul de mărime al rădăcinii pătrate din valoarea inversă a numărului particulelor din sistem. Acelaşi ordin de mărime se menţine şi pentru alte sisteme, diferite de gazul perfect, dar care au energii şi capacităţi calorifice moleculare comparabile.

Pentru determinarea fluctuaţiei energiei din marele ansamblu canonic este preferabil să se utilizeze activitatea λ în locul potenţialului chimic μ. Ţinînd seama de (X, 4—8) şi (X, 4—9), putem scrie:

$$\overline{E^2} = \sum p_{N,i}\,E_{N,i}^2 = \frac{\sum E_{N,i}\lambda^N e^{-\beta E_{N,i}}}{\Xi_G} = \frac{1}{\Xi_G}\left(\frac{\partial \Xi_G}{\partial \beta}\right)_{\lambda,V} \qquad \text{(X, 5—11)}$$

Din (X, 4—10) se obţin relaţiile:

$$\bar{E} = -\frac{1}{\Xi_G}\left(\frac{\partial \Xi_G}{\partial \beta}\right)_{\lambda,V}, \quad \left(\frac{\partial \Xi_G}{\partial \beta}\right)_{\lambda,V} = -\bar{E}\Xi_G. \qquad \text{(X, 5—12)}$$

În urma acestora, (X, 5—11) devine:

$$\overline{E^2} = \frac{1}{\Xi_G}\frac{\partial}{\partial \beta}(-\bar{E}\Xi_G) = -\left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial \beta}\right)_{\lambda,V} + \bar{E}^2. \qquad \text{(X, 5—13)}$$

Deci:

$$\overline{\delta E^2} = \overline{E^2} - \bar{E}^2 = kT^2\left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T}\right)_{\lambda,V}. \qquad \text{(X, 5—14)}$$

Urmează acum să înlocuim cîtul diferenţial $\left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T}\right)_{\lambda,V}$ prin expresii care să depindă de variabilele mai obişnuite T, V, $\bar{N}$. Atunci $\bar{E} = \bar{E}(T, V, \bar{N})$ şi deci, la volum constant:

$$\mathrm{d}\bar{E} = \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T}\right)_{V,\bar{N}} \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial \bar{N}}\right)_{T,V} \mathrm{d}\bar{N}.$$

Împărţind prin $\mathrm{d}T$ şi menţinînd constante activitatea λ şi volumul V:

$$\left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T}\right)_{V,\lambda} = \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T}\right)_{V,\bar{N}} + \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial \bar{N}}\right)_{T,V}\left(\frac{\partial \bar{N}}{\partial T}\right)_{V,\lambda} = C_V + \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial \bar{N}}\right)_{T,V}\left(\frac{\partial \bar{N}}{\partial T}\right)_{V,\lambda} \qquad \text{(X, 5—15)}$$

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Pentru a evalua cîtul diferențial $\left(\frac{\partial \bar{N}}{\partial T}\right)_{V,\lambda}$ să observăm că la λ constant, este constant $\frac{\mu}{T}$ și putem scrie $\left(\frac{\partial \bar{N}}{\partial T}\right)_{\frac{\mu}{T},V}$. Atunci μ/T poate fi funcție de T, V, $\bar{N}$, adică $\mu/T = f(T, V, \bar{N})$ și la volum constant:

$$\mathrm{d}\left(\frac{\mu}{T}\right) = \left[\frac{\partial\left(\frac{\mu}{T}\right)}{\partial T}\right]_{V,\bar{N}} \mathrm{d}T + \left[\frac{\partial\left(\frac{\mu}{T}\right)}{\partial \bar{N}}\right]_{T,V} \mathrm{d}\bar{N}.$$

Împărțind prin $\mathrm{d}T$, menținînd volumul V și μ/T constante și rezolvînd în raport cu $\left(\frac{\partial \bar{N}}{\partial T}\right)_{\frac{\mu}{T},V}$, rezultă;

$$\left(\frac{\partial \bar{N}}{\partial T}\right)_{\frac{\mu}{T},V} = -\frac{\left[\frac{\partial\left(\frac{\mu}{T}\right)}{\partial T}\right]_{V,\bar{N}}}{\left[\frac{\partial\left(\frac{\mu}{T}\right)}{\partial \bar{N}}\right]_{T,V}} = -\left[\frac{\partial\left(\frac{\mu}{T}\right)}{\partial T}\right]_{V,\bar{N}} T\left(\frac{\partial \bar{N}}{\partial \mu}\right)_{T,V} \quad \text{(X, 5—16)}$$

În termodinamică se deduce ecuația:

$$\mathrm{d}\left(\frac{A}{T}\right) = -\frac{\bar{E}}{T^2} + \frac{\bar{P}}{T}\mathrm{d}V + \frac{\mu}{T}\mathrm{d}\bar{N}, \quad \text{(X, 5—17)}$$

de unde:

$$\left[\frac{\partial\left(\frac{\mu}{T}\right)}{\partial T}\right]_{V,\bar{N}} = -\frac{1}{T^2}\left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial \bar{N}}\right)_{T,V} \quad \text{(X, 5—18)}$$

Din (X,5—15) — (X, 5—17) se obține:

$$\left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T}\right)_{V,\bar{P}} = C_V + \frac{1}{T}\left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial \bar{N}}\right)^2_{T,V}\left(\frac{\partial \bar{N}}{\partial \mu}\right)_{T,V} \quad \text{(X, 5—19)}$$

Înlocuind acest rezultat în (X, 5—14) se ajunge la expresia:

$$\overline{\delta E^2} = kT^2 C_V + \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial \bar{N}}\right)^2_{T,V} \overline{\delta N^2} \quad \text{(X, 5—20)}$$

deoarece, după cum vom arăta mai jos $kT\left(\frac{\partial \bar{N}}{\partial \mu}\right)_{T,V} = \overline{\delta N^2}$. Fluctuația

energiei într-un mare ansamblu constă din suma a doi termeni: primul reprezintă fluctuaţia energiei din ansamblul canonic, cu număr fixat de particule; al doilea termen este fluctuaţia în energie asociată cu fluctuaţia în numărul de particule.

Cîtul diferenţial $\left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial \bar{N}}\right)_{T,V}$ poate fi evaluat aplicînd teorema lui Euler:

$$\bar{E} = \bar{E}(T,\ V,\ \bar{N}) = V\left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial V}\right)_{T,\bar{N}} + \bar{N}\left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial \bar{N}}\right)_{T,V},$$

$$\left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial \bar{N}}\right)_{T,V} = \frac{\bar{E} - V\left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial V}\right)_{T,\bar{N}}}{\bar{N}} = \frac{\bar{E} + \bar{P}V - VT\left(\frac{\partial \bar{P}}{\partial T}\right)_{V,\bar{N}}}{\bar{N}} \quad \text{(X, 5—21)}$$

Să considerăm acum fluctuaţiile de densitate într-un mare ansamblu canonic. Fie mai întîi cazul cînd sistemele din asamblu conţin un singur fel de particule. Prin definiţie:

$$\overline{\delta N^2} = \overline{N^2} - \bar{N}^2. \quad \text{(X, 5—22)}$$

Formînd expresia mărimii $\overline{N^2}$, se poate scrie succesiv:

$$\overline{N^2} = \Sigma N^2 p_N = \frac{\Sigma N^2 e^{\beta N\mu} \mathfrak{Z}(T, V)}{\mathfrak{Z}_G} = \frac{1}{\beta^2 \mathfrak{Z}_G}\left(\frac{\partial^2 \mathfrak{Z}_G}{\partial \mu^2}\right)_{T,V} =$$

$$= \frac{1}{\beta^2 \mathfrak{Z}_G}\frac{\partial}{\partial \mu}\left(\frac{\partial \mathfrak{Z}_G}{\partial \mu}\right)_{T,V}. \quad \text{(X, 5—23)}$$

Scriind funcţia de distribuţie (X, 4—21) sub forma:

$$p_N = \frac{e^{\beta N\mu} \mathfrak{Z}(T, V)}{\mathfrak{Z}_G},$$

$\mathfrak{Z}(T, V)$ fiind funcţia de partiţie a ansamblului canonic şi formînd media $\bar{N}$ se obţine:

$$\bar{N} = \Sigma N p_N = \frac{1}{\beta \mathfrak{Z}_G}\left(\frac{\partial \mathfrak{Z}_G}{\partial \mu}\right)_{T,V}, \quad \text{(X, 5—24)}$$

unde $\mathfrak{Z}_G$ din (X, 4—21) poate fi scrisă sub forma:

$$\mathfrak{Z}_G = e^{\beta N\mu} \mathfrak{Z}(V, T).$$

Din (X, 5—24) rezultă:

$$\left(\frac{\partial \mathfrak{Z}_G}{\partial \mu}\right)_{T,V} = \beta \bar{N} \mathfrak{Z}_G.$$

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Introducînd acest rezultat în (X, 5—23) se obține expresia :

$$\overline{N^2} = \frac{1}{\beta^2 \Xi_G}\left[\frac{\partial(\beta \Xi_G \bar{N})}{\partial \mu}\right]_{T,V} = \frac{\bar{N}}{\beta \Xi_G}\left(\frac{\partial \Xi_G}{\partial \mu}\right)_{V,T} + \frac{1}{\beta}\left(\frac{\partial \bar{N}}{\partial \mu}\right)_{T,V} = \tag{X, 5—25}$$

$$= \bar{N}^2 + kT\left(\frac{\partial \bar{N}}{\partial \mu}\right)_{T,V}.$$

Deci :

$$\overline{\delta N^2} = \overline{N^2} - \bar{N}^2 = kT\left(\frac{\partial \bar{N}}{\partial \mu}\right)_{T,V}. \tag{X, 5—26}$$

Într-un mare ansamblu densitatea $\rho \sim N$, deoarece sistemele au același volum constant. În acest caz :

$$\frac{\overline{\delta \rho^2}}{\bar{\rho}^2} = \frac{\overline{\delta \bar{N}^2}}{\bar{N}^2} = \frac{kT}{\bar{N}^2\left(\frac{\partial \mu}{\partial \bar{N}}\right)_{T,V}}. \tag{X, 5—27}$$

Se poate arăta [1] că numitorul acestei expresii poate fi înlocuit prin expresia echivalentă : $\frac{V}{\chi}$, χ fiind coeficientul de compresibilitate — $\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{T,\bar{N}}$.

Se obține rezultatul final :

$$\frac{\overline{\delta \rho^2}}{\bar{\rho}^2} = \frac{\overline{\delta \bar{N}^2}}{\bar{N}^2} = \frac{kT}{V}\chi, \tag{X, 5—28}$$

care, în dreapta egalității, conține mărimi accesibile experienței. Pentru un gaz perfect, $\chi = \frac{V}{NkT}$ și

$$\left(\frac{\overline{\delta \rho^2}}{\bar{\rho}^2}\right)^{1/2} = \left(\frac{\overline{\delta \bar{N}^2}}{\bar{N}^2}\right)^{1/2} = \frac{1}{N^{1/2}}. \tag{X, 5—29}$$

Fluctuația fracționară a densității este invers proporțională cu rădăcina pătrată a numărului de particule din sistem. Ca ordin de mărime, rezultatul este valabil și pentru sisteme care nu se află în stare gazoasă. În sisteme macrofizice care conțin un mare număr de particule (de ordinul a 10^{20}) fluctuațiile densității de la medie sînt extrem de reduse. Totuși, chiar și aceste mici neomogenități în densitate duc la fenomene observabile, cum sînt împrăștierea luminii [2] din atmosferă și mișcarea browniană [3].

[1] Norman Davidson, "Statistical Mechanics", New York, San Francisco, Toronto, London, 1962, p. 268.
[2] J. O. Hirschfelder, C. F. Curtiss, R. B. Byrd, op. cit., p. 891 ; Norman Davidson, op. cit., p. 272.
[3] Norman Davidson, op. cit., p. 285.

De menţionat că cuaţia (X, 5—29) poate fi generalizată şi pentru fluctuaţii în ansamble de sisteme formate din mai multe componente.

Pentru gazele perfecte, fluctuaţia densităţii poate fi obţinută uşor plecînd de asemenea de la ecuaţia (VI, 2—1) care, pentru un singur nivel, devine:

$$N_i = \frac{1}{e^{\alpha+\beta\varepsilon_i}}.$$

Formînd probabilitatea $p_i = \frac{N_i}{N}$ ca o moleculă să se găsească în starea i şi numărul mediu $\bar{N} = \Sigma\, p_i N$, se obţine:

$$\bar{N}_i = \frac{1}{e^{\alpha+\beta\varepsilon_i}} \qquad \text{(X, 5—30)}$$

comparînd exponenţiala în (X, 4—21) cu cea din (X, 5—30) rezultă $\frac{\partial}{\partial \mu} = -\frac{1}{kT}\frac{\partial}{\partial \alpha}$. Ecuaţia (X, 5—26) devine, deci:

$$\overline{\delta N_i^2} = -\left(\frac{\partial \bar{N}_i}{\partial \alpha}\right)_{T,V}.$$

Din (X, 5—30) se obţine relaţia:

$$\overline{\delta N_i^2} = \frac{1}{e^{\alpha+\beta\varepsilon_i}} = \bar{N}_i,$$

de unde fluctuaţia fracţionară:

$$\left(\frac{\overline{\delta N_i^2}}{\bar{N}_i^2}\right)^{1/2} = \frac{1}{N_i^{1/2}}.$$

Regăsim astfel expresia (X, 5—29).

Aplicînd acelaşi procedeu de calcul pentru un sistem care urmează statistica lui Bose-Einstein, se obţine din ecuaţia (VI, 3—9):

$$N_i = \frac{1}{e^{\alpha+\beta\varepsilon_i} - 1}. \qquad \text{(X, 5—31)}$$

Prin urmare:

$$\overline{\delta N_i^2} = \frac{e^{\alpha+\beta\varepsilon_i}}{(e^{\alpha+\beta\varepsilon_i}-1)^2} = \frac{1}{e^{\alpha+\beta\varepsilon_i}-1}\,\frac{e^{\alpha+\beta\varepsilon_i}}{e^{\alpha+\beta\varepsilon_i}-1} = \frac{1}{e^{\alpha+\beta\varepsilon_i}-1}\left(1+\frac{1}{e^{\alpha+\beta\varepsilon_i}-1}\right),$$

adică:

$$\overline{\delta N_i^2} = \bar{N}_i(\bar{N}_i + 1)$$

sau:

$$\frac{\overline{\delta N_i^2}}{\bar{N}_i^2} = 1 + \frac{1}{\bar{N}_i}. \qquad \text{(X, 5—32)}$$

Pentru un număr mare de particule N_i fluctuaţiile relative ale unui sistem Bose-Einstein se reduc la unitate. Valoarea mare a fluctuaţiilor din acest sistem ridică problema sensului fizic al rezultatului obţinut[1]).

[1]) O discuţie amănunţită a problemei este prezentată de C. KITTEL, op. cit., p. 121.

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Einstein atribuie primul termen din dreapta egalității din (X, 5—32) fluctuațiilor provenite din caracterul ondulator al luminii iar al doilea termen, fluctuațiilor dintr-un gaz format din particule discernabile.

În același fel se obține, pentru o singură stare, din statistica lui Fermi-Dirac :

$$N_i = \frac{1}{e^{\alpha+\beta\varepsilon_i}+1}, \qquad (X, 5—33)$$

$$\overline{\delta N_i^2} = \frac{e^{\alpha+\beta\varepsilon_i}}{(e^{\alpha+\beta\varepsilon_i}+1)^2} = \frac{1}{e^{\alpha+\beta\varepsilon_i}+1}\,\frac{e^{\alpha+\beta\varepsilon_i}}{e^{\alpha+\beta\varepsilon_i}+1} = \frac{1}{e^{\alpha+\beta\varepsilon_i}+1}\left(1-\frac{1}{e^{\alpha+\beta\varepsilon_i}+1}\right)$$

sau :

$$\overline{\delta N_i^2} = \bar{N}_i(1-\bar{N}_i). \qquad (X,5—34)$$

Fluctuațiile se anulează pentru energii sub nivelul Fermi pentru care $\bar{N}_i=1$ precum și pentru energii înalte la care $\bar{N}_i = 0$.

Pentru teoria soluțiilor sînt importante fluctuațiile de compoziție în sistemele care conțin mai multe componente. Mărimea care interesează pentru soluțiile binare este :

$$\overline{(N_i-\bar{N}_i)(N_j-\bar{N}_j)} = \overline{N_iN_j} - \bar{N}_i\bar{N}_j. \qquad (X,\ 5—35)$$

Utilizînd marele ansamblu canonic se poate deduce[1] ecuația :

$$\overline{N_iN_j} - \bar{N}_i\bar{N}_j = kT\left(\frac{\partial\bar{N}_i}{\partial\mu_j}\right)_{V,T,\mu_k} = kT\left(\frac{\partial\bar{N}_j}{\partial\mu_i}\right)_{V,T,\mu_k}, \qquad (X,\ 5—36)$$

care reprezintă o generalizare a ecuației (X, 5—26). Trecînd de la cantitățile $\frac{\partial\bar{N}_i}{\partial\mu_j}$ la mărimi mai frecvente în termodinamică se ajunge la rezultatul final[1] :

$$\overline{N_iN_j} - \bar{N}_i\bar{N}_j = kT\,\frac{|A_{ij}|}{|A|}, \qquad (X,\ 5—37)$$

în care $|A|$ este determinantul ale cărui elemente sînt :

$$A_{l,m} = \left(\frac{\partial\mu_l}{\partial N_m}\right)_{P,T,\mu_k} + \frac{\bar{v}_l\,\bar{v}_m}{V\chi},$$

$\bar{v}_l$, $\bar{v}_m$ fiind volume parțial molare, iar χ coeficientul de compresibilitate. $|A_{ij}|$ reprezintă cofactorul elementului A_{ij} adică

$$|A_{ij}| = \frac{\partial\,|A|}{\partial A_{ij}}.$$

Pentru sisteme cu un singur component :

$$A_{11} = |A| = \frac{V}{N^2\chi},\quad A_{11} = 1\ ;\quad \frac{\overline{(N-\bar{N})^2}}{\bar{N}^2} = \frac{kT\chi}{V}.$$

Regăsim deci rezultatul (X, 5—29).

[1] T. L. Hill, op. cit., p. 114.

Capitolul XI

ELEMENTE DE STATISTICĂ CUANTICĂ GENERALĂ

Din capitolul VI s-a putut vedea că metodele prin care sînt deduse proprietăţile macrofizice ale materiei din proprietăţile particulelor constituente nu diferă de la mecanica statistică clasică la statistica cuantică. Trecerea la mecanica statistică cuantică s-a făcut ţinînd seama de reguli impuse de proprietăţile cuanto-mecanice ale particulelor care nu afectează însă metodele statistice propriu-zise. Astfel, ecuaţiile clasice de mişcare în forma canonică[1]) sînt înlocuite în statistica cuantică prin ecuaţia lui Schrödinger, cu cerinţe de simetrie pentru funcţiile de undă iar energia continuă şi discernabilitatea particulelor din statistica clasică, prin nivele discrete de energie şi indiscernabilitate a particulelor cuantice. Trecerea la mecanica statistică cuantică constă deci din îmbinarea metodelor statistice clasice cu proprietăţile cuantice ale particulelor şi sistemelor de particule.

În capitolul VI au fost considerate sisteme formate din particule cuantice independente — bosoni şi fermioni — a căror statistică a fost dezvoltată în spaţiul fazic μ ca şi statistica clasică a boltzonilor. Pentru studiul sistemelor între ale căror particule se exercită interacţii urmează să dezvoltăm însă mecanica statistică cuantică a ansamblelor, în spaţiul γ, aşa cum s-a procedat şi în abordarea clasică a acestor sisteme. Spre a uşura sistematizarea expunerii, recapitularea prealabilă a unor rezultate din mecanica cuantică precum şi unele completări, se dovedesc necesare.

1. RECAPITULAREA UNOR REZULTATE DIN MECANICA CUANTICĂ

În mecanica cuantică, starea unui sistem este descrisă de funcţia de undă $\Psi(q, t)$. Probabilitatea $W(q, t)$ ca în momentul t sistemul să se afle în elementul de volum dq din spaţiul configuraţiilor este dată de relaţia:

$$W(q, t)\, dq = \overset{*}{\Psi}\Psi\, dq. \qquad \text{(XI, 1—1)}$$

Din această definiţie rezultă imediat condiţia de normalizare:

$$\int W(q, t)\, dq = \int \overset{*}{\Psi}\Psi\, dq = 1. \qquad \text{(XI, 1—2)}$$

Orice mărime măsurabilă este reprezentată în mecanica cuantică printr-un operator liniar, hermitic[2]). Liniaritatea poate fi exprimată prin ecuaţia:

$$A(c_1 \psi_1 + c_2 \psi_2) = c_1 A \psi_1 + c_2 A \psi_2, \qquad \text{(XI, 1—3)}$$

---

[1]) Apendice VIII, ecuaţiile (2—10).

[2]) Despre „Operatori în mecanica cuantică", vezi vol. I, 1, p. 255.

în care A este operatorul, iar c_1, c_2 sînt constante. Caracterul hermitic al operatorului A rezultă din condiția:

$$\int \overset{*}{\psi}_1 \, A \, \psi_2 \, dq = \int \psi_2 \, (A \, \psi_1)^* \, dq.$$

Valoarea medie a unei mărimi F, rezultată dintr-un mare număr de măsurători în decursul cărora sistemul se află în aceeași stare, este dată de ecuația:

$$\overline{F} = \int \overset{*}{\Psi} F \Psi \, dq, \qquad (XI, 1-4)$$

în care F este operatorul corespunzător. Astfel, operatorul momentului liniar p_k fiind $\frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial q_k}$, valoarea sa medie este

$$\overline{p}_k = \int \overset{*}{\Psi} \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial \Psi}{\partial q_k} \, dq. \qquad (XI, 1-5)$$

De asemenea, se poate arăta [1]) că operatorul coordonatei q_k este $-\frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial p_k}$, iar valoarea sa medie:

$$\overline{q}_k = \int \overset{*}{\Psi} - \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial \Psi}{\partial p_k} \, dp. \qquad (XI, 1-6)$$

Se poate demonstra, prin calcul direct, că operatorii $\frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial q_k}$ și $-\frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial p_k}$ sînt liniari și hermitici.

Pentru o pereche de variabile dinamice, F, G, operatorii F, G trebuie astfel aleși ca să satisfacă relația:

$$FG - GF = -\frac{h}{2\pi i} [F, G], \qquad (XI, 1-7)$$

în care [F, G] este operatorul asociat cu paranteza clasică a lui Poisson:

$$[F, G] = \sum_k \left(\frac{\partial F}{\partial q_k} \frac{\partial G}{\partial p_k} - \frac{\partial F}{\partial p_k} \frac{\partial G}{\partial q_k} \right). \qquad (XI, 1-8)$$

Dacă un operator H este aplicat unei funcții $\Psi(q, t)$, rezultă un multiplu E al acestei funcții:

$$H\Psi(q, t) = E\psi(q, t), \qquad (XI, 1-9)$$

[1]) A. MÜNSTER. „Statistische Thermodynamik", Berlin, Göttingen, Heidelberg, 1956, p. 140.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

unde funcția $\psi(q, t)$ este o *funcție proprie*, iar E o *valoare proprie* a sistemului, independentă de $\psi(q, t)$. Valorile proprii ale operatorului hermitic sînt reale. În adevăr, fie o funcție proprie ψ și o valoare proprie E a operatorului H. Atunci:

$$H\psi = E\psi, \quad (H\psi)^* = (E\psi)^*.$$

Înmulțind prima ecuație cu $\overset{*}{\psi}$ la stînga și a doua cu ψ la dreapta și integrînd, rezultă:

$$\int \overset{*}{\psi} H\psi \, dq = E \int \overset{*}{\psi} \psi \, dq, \quad \int (H\psi)^* \psi dq = \overset{*}{E} \int \psi \overset{*}{\psi} dq. \qquad (XI, 1-10)$$

Dacă H este hermitic, expresiile din stînga egalităților sînt egale și deci: $E = \overset{*}{E}$. Dar acest rezultat este adevărat numai dacă $\overset{*}{E}$ este real.

Dacă ψ_i și ψ_j sînt două funcții proprii ale aceluiași operator G, putem scrie:

$$G\psi_i = g_i \psi_j, \quad G\psi_i = g_j \psi_j, \qquad (XI, 1-11)$$

g_i și g_j fiind valorile proprii corespunzătoare. Atunci:

$$\int \overset{*}{\psi}_j G\psi_i \, dq = g_i \int \overset{*}{\psi}_j \psi_i \, dq = \int \psi_i (G\psi_j)^* \, dq = g_j \int \overset{*}{\psi}_j \psi_i \, dq.$$

Deci:

$$(g_i - g_j) \int \psi_j \psi_i \, dq = 0. \qquad (XI, 1-12)$$

Dacă cele două funcții proprii diferite corespund la două valori proprii diferite ($g_i \neq g_j$) cele două funcții sînt ortogonale:

$$\int \psi_j \psi_i \, dq = 0. \qquad (XI, 1-13)$$

Considerațiile de mai înainte sînt valabile pentru starea cuanto-mecanică a unui sistem într-un moment dat. Schimbarea în timp a unui sistem este determinată de ecuația lui Schrödinger dependentă de timp:

$$H\Psi + \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial \Psi}{\partial t} = 0, \qquad (XI, 1-14)$$

în care H este operatorul lui Hamilton. Forma explicită a funcției $\Psi(q, t)$ este:

$$\Psi(q, t) = \psi(q) e^{-2\pi i \frac{E}{h} t}, \qquad (XI, 1-15)$$

care pentru $t = 0$ se reduce la $\psi(q)$ și satisface ecuația (XI, 1—14) pentru orice valoare a timpului t. Totodată din (XI, 1—9) rezultă:

$$H\psi(q) = E\psi(q). \qquad (XI, 1-16)$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Funcția $\Psi(q, t)$ poate fi dezvoltată în funcții de coordonate $\psi_n(q)$:

$$\Psi(q, t) = \sum_n a_n(t)\, \psi_n(q), \qquad \text{(XI, 1—17)}$$

unde:

$$a_n(t) = \int \overset{*}{\psi}_n(q)\, \Psi(q,t)\, dq. \qquad \text{(XI, 1—18)}$$

În această expresie, funcția de undă $\Psi(q, t)$ poate fi interpretată geometric ca vector în spațiul Hilbert (spațiul funcțiilor) în care $\psi_n(q)$ joacă rol de *vectori unitari* sau fundamentali, iar a_n sînt componentele vectorului $\Psi(q, t)$ după diferitele axe din spațiul funcțiilor.

Importanța ecuației (XI, 1—17) reiese dacă presupunem că ψ_n sînt funcții proprii ale operatorului F. Ecuația (XI, 1—4) poate fi scrisă atunci în felul următor:

$$\overline{F} = \int \overset{*}{\Psi}\, F\Psi\, dq = \int \sum_m \overset{*}{a}_m\, \overset{*}{\psi}_m \Big(\sum_n a_n\, F\, \psi_n \Big)\, dq. \qquad \text{(XI, 1—19)}$$

Din ecuația:

$$F\psi_i = F_i\, \psi_i,$$

identică cu (XI, 1—9), în care însă valorile proprii ale operatorului sînt F_i, rezultă:

$$\overline{F} = \sum_m \sum_n \overset{*}{a}_m a_n \int \overset{*}{\psi}_m F_n\, \psi_n\, dq = \sum_m \sum_n \overset{*}{a}_m\, a_n\, F_n \int \overset{*}{\psi}_m\, \psi_n\, dq. \qquad \text{(XI, 1—20)}$$

Din (XI, 1—2) și ortogonalitatea funcțiilor ψ_m, ψ_n rezultă succesiv:

$$\overline{F} = \Sigma\, \overset{*}{a}_n\, a_n\, F_n \qquad \text{(XI, 1—21)}$$

sau:

$$\Sigma |a_n|^2 = 1. \qquad \text{(XI, 1—22)}$$

Ecuația (XI, 1—21) arată că la măsurarea mărimii F se obțin numai valori proprii ale operatorului F, iar probabilitatea $W(F)$, de a obține o anumită valoare F_i este:

$$W(F_i) = |a_i|^2. \qquad \text{(XI, 1—23)}$$

Dacă F_i este g_i — degenerat:

$$W(F_i) = \sum_{n=1}^{n=i+g-1} |a_n|^2. \qquad \text{(XI, 1—24)}$$

Ecuațiile (XI, 1—17) și (XI, 1—18) ne arată că starea unui sistem care în momentul t poate fi descris prin funcția de coordonate $\Psi(q, t)$, poate fi reprezentat și prin mărimea $a(n, t)$ ca funcție de numărul curent n. Potrivit ecuației (XI, 1—23) și probabilitatea W poate fi caracterizată prin numărul n:

$$W(n, t) = \overset{*}{a}(n, t)\; a(n, t). \qquad \text{(XI, 1—25)}$$

Acest rezultat corespunde ecuației (XI, 1—1) de care se deosebește prin aceea că în timp ce $\Psi(q, t)$ este asociată cu un spectru continuu de valori proprii, $a(n, t)$ dă naștere la un spectru discontinuu de astfel de valori. În rest ambele expresii sînt întru totul echivalente.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Rezultatele precedente permit să se formuleze unele concluzii generale. Astfel, din (XI, 1—4) și (XI, 1—17) se poate obține expresia:

$$\overline{F} = \sum_m \sum_n \int^* a(m,t)\, \psi(m,q)\, F\, a(n,t) \psi(n,q)\, dq. \qquad \text{(XI, 1—26)}$$

Funcțiile ψ pot să nu fie acum funcții proprii ale operatorului F. Introducînd noi mărimi F_{mn}, definite prin ecuația:

$$F_{mn} = \int^* \psi(m,q)\, F\, \psi(n,q)\, dq, \qquad \text{(XI, 1—27)}$$

ecuația (XI, 1—26) devine:

$$\overline{F} = \sum_m \sum_n a^*(m,t)\, F_{mn}\, a(n,t). \qquad \text{(XI, 1—28)}$$

Operatorul F fiind hermitic, mărimile F_{mn} sînt elementele unor matrice [1]) hermitice $[F]$. Deci:

$$F_{mn} = F^*_{nm} \qquad \text{(XI, 1—29)}$$

sau, în notație matriceală

$$[F] = [F]^+. \qquad \text{(XI, 1—30)}$$

Introducînd expresia (XI, 1—17) în (XI, 1—14) se poate da o nouă formulare ecuației lui Schrödinger dependentă de timp:

$$\sum_n a(n,t)\, H\, \psi(n,q) + \frac{h}{2\pi i} \sum_n \frac{\partial a(n,t)}{\partial t} \psi(n,q) = 0. \qquad \text{(XI, 1—31)}$$

Înmulțind această ecuație cu $\psi^*(m,q)$ și integrînd în raport cu coordonatele q rezultă:

$$\sum_n a(n,t) \int^* \psi(m,q) H \psi(n,q) dq + \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial a(m,t)}{\partial t} = 0. \qquad \text{(XI, 1—32)}$$

Punînd ca și în (XI, 1—27):

$$H_{mn} = \int^* \psi(m,q)\, H\, \psi(n,q)\, dq, \qquad \text{(XI, 1—33)}$$

ecuația (XI, 1—32) poate fi scrisă sub forma:

$$\sum_n H_{mn}\, a(n,t) + \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial a(m,t)}{\partial t} = 0. \qquad \text{(XI, 1—34)}$$

Cum $\sum_n H_{mn}\, a(n,t) = Ha(m,t)$, se obține:

$$H\, a(m,t) + \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial a(m,t)}{\partial t} = 0. \qquad \text{(XI, 1—35)}$$

[1]) Pentru cîteva elemente de calcul matriceal: vol. I, 1, p. 265.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Este expresia analoagă ecuației (XI, 1—14).

Să considerăm, în încheiere, ecuațiile din mecanica clasică din punctul de vedere al mecanicii cuantice. În acest scop să formăm variația temporară a mediei unei mărimi, dată de ecuația (XI, 1—19):

$$\frac{d\overline{F}}{dt} = \int \left(\frac{\partial \overset{*}{\Psi}}{\partial t} F \Psi + \overset{*}{\Psi} F \frac{\partial \Psi}{\partial t} \right) dq. \qquad \text{(XI, 1—36)}$$

Ținînd seamă de ecuația lui Schrödinger dependentă de timp (XI, 1—14), ecuația precedentă devine:

$$\frac{d\overline{F}}{dt} = \frac{2\pi i}{h} \int \left[(H\Psi)^* F \Psi - \overset{*}{\Psi} F(H\Psi) \right] dq. \qquad \text{(XI, 1—37)}$$

Avînd în vedere caracterul hermitic al operatorilor, rezultă:

$$\frac{d\overline{F}}{dt} = \frac{2\pi i}{h} \int \overset{*}{\Psi} (HF - FH) \Psi \, dq. \qquad \text{(XI, 1—38)}$$

Diferența (HF — FH) reprezintă comutatorul celor doi operatori și se notează prin [H, F]. În urma acestei definiții, ecuația (XI, 1—38) poate fi scrisă sub forma:

$$\frac{d\overline{F}}{dt} = \frac{2\pi i}{h} \int \overset{*}{\Psi} [H, F] \Psi \, dq = \frac{2\pi i}{h} \overline{[H, F]} \qquad \text{(XI, 1—39)}$$

sau:

$$\frac{d\overline{F}}{dt} = \frac{2\pi i}{h} \int \overset{*}{\Psi} [F, H] \Psi \, dq = \frac{2\pi}{ih} [F, H]. \qquad \text{(XI, 1—40)}$$

Comparînd acest rezultat cu (X, 2—9) rezultă analogia dintre paranteza lui Poisson din mecanica clasică și comutatorul [H, F] multiplicat cu $2\pi/ih$.

Utilizînd ultima ecuație se pot deduce expresiile [1]:

$$\frac{d\overline{q}_i}{dt} = \left(\overline{\frac{\partial H}{\partial p_i}} \right); \quad \frac{d\overline{p}_i}{dt} = -\left(\overline{\frac{\partial H}{\partial q_i}} \right), \qquad \text{(XI, 1—41)}$$

care reprezintă analoagele cuanto-mecanice ale ecuațiilor canonice ale lui Hamilton [2]. Rezultă astfel că într-un sistem cuanto-mecanic, variațiile în timp ale coordonatelor și impulsurilor medii depind de mediile derivatelor parțiale ale funcției lui Hamilton în același fel în care variațiile temporare ale coordonatelor și impulsurilor exacte din sistemele clasice depind de derivatele parțiale exacte. Mecanica clasică apare deci ca formă limită spre care tinde mecanica cuantică cînd împrăștierea în jurul mediilor dispare. Din relația de incertitudine [3]:

$$\Delta p \, \Delta q \geqslant \frac{h}{4\pi}$$

rezultă că această împrăștiere este condiționată de constanta lui Planck. Teoria clasică devine o aproximație acceptabilă cînd această mărime este neglijabilă.

---

[1] A. MÜNSTER, op. cit., p. 149—150.
[2] Apendice VIII, ecuațiile (2—10).
[3] Vol. I, 1, p. 279.

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Dacă în (XI, 1—39) identificăm operatorul F cu operatorul lui Hamilton H, rezultă imediat:

$$\frac{d\overline{H}}{dt} = 0, \qquad \text{(XI, 1—42)}$$

deoarece un operator este comutabil cu sine însuși. Într-un sistem al cărui hamiltonian nu depinde explicit de timp, adică pentru un sistem conservativ, valoarea medie a energiei este o constantă în timp. Acest enunț constituie analogul principiului conservării energiei din mecanica clasică.

2. MATRICEA DENSITĂȚII. ANALOGIA CUANTO-MECANICĂ CU TEOREMA LUI LIOUVILLE. ECHILIBRUL STATISTIC

* Să considerăm un ansamblu format dintr-un mare număr N de sisteme identice și mărimile $a(m, t)$ $a(n, t)$ definite mai înainte. Matricea $[\rho]$ ale cărei elemente sînt date de expresia:

$$\rho_{nm} = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N} \overline{a_i^*(m, t)a_i(n,t)} = \overline{a_m^* a_n} \qquad \text{(XI, 2—1)}$$

este numită *matricea densității*. O interpretare simplă se poate da elementelor diagonale ale acesteia:

$$\rho_{nn} = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N} \overline{a_i^*(n_i, t)a_i(n_i,t)} = \overline{a_n^* a_n}. \qquad \text{(XI, 2—2)}$$

Comparînd această relație cu (XI, 1—25), rezultă că ρ_{nn} reprezintă probabilitatea ca un sistem les la întîmplare din ansamblu să se găsească în starea definită prin numărul curent n. Matricea densității este analogul cuanto-mecanic al densității $\rho(p, q)$ din mecanica statistică clasică, definită prin ecuația (X, 1—1).

Matricea densității are următoarele proprietăți:

$$\Sigma\rho_{nn} = \text{Trace } [\rho] = 1. \qquad \text{(XI, 2—3)}$$

În adevăr, din (XI, 2—2) și (XI, 1—25) rezultă

$$\sum_n \rho_{nn} = \sum_n \overline{a_n^* a_n} = \sum_n W(n) = 1.$$

Ecuația (XI, 2—3) corespunde ecuației de normare (X, 1—1') a densității în fază din mecanica statistică clasică. În locul integrării densității în fază pentru întregul spațiu, intervine aici formarea urmei (Trace) matricei densității $[\rho]$, adică însumarea elementelor sale diagonale.

— Media de ansamblu $\overline{F}$ a unei mărimi fizice F este dată de expresia':

$$\overline{F} = \text{Trace } [F][\rho] = \text{Trace } [\rho][F], \qquad \text{(XI, 2—4)}$$

urma unui produs matriceal fiind independentă de ordinea factorilor. În adevăr, din (XI, 1—28) și (XI, 2—1) rezultă:

$$\overline{F} = \sum_m \sum_n F_{mn}\overline{a_m^* a_n} = \sum_n \sum_m F_{mn}\rho_{nm},$$

ceea ce demonstrează ecuația (XI, 2—4). Integrala (X, 1—3) din teoria clasică este înlocuită acum prin urma produsului $[\rho][F]$.

— Variația cu timpul a matricei densității rezultă imediat din (XI, 1—34):

$$\frac{\partial \rho_{nm}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t}\overline{a_m^* a_n} = -\frac{2\pi i}{h}\sum_k (H_{nk}\overline{a_m^* a_k} - H_{mk}\overline{a_k^* a_n}) \qquad \text{(XI, 2—5)}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

sau:

$$\frac{\partial \rho_{nm}}{\partial t} = -\frac{2\pi i}{h}\sum_k (H_{nk}\rho_{km} - \rho_{nk}H_{km}), \qquad \text{(XI, 2—6)}$$

elementele matricei $[H]$ fiind date de ecuația (XI, 1—33). Scris sub formă matriceală, acest rezultat devine:

$$\frac{\partial [\rho]}{\partial t} = -\frac{2\pi i}{h}[\rho][H] - [H][\rho] = -\frac{2\pi i}{h}\Big[[\rho][H]\Big]. \qquad \text{(XI, 2—7)}$$

Simbolul din dreapta egalității reprezintă paranteza lui Poisson din teoria clasică. Ecuația (XI, 2—7) constituie analogul teoremei lui Liouville (X, 2—9) din mecanica statistică clasică.

Din (X, 2—2) și (X, 2—9) rezultă:

$$\frac{df}{dt} = \frac{\partial f}{\partial t} + [f, H].$$

Expresia cuanto-mecanică analoagă este:

$$\frac{d[f]}{dt} = \frac{\partial [f]}{\partial t} + \frac{2\pi i}{h}\Big[[f][H]\Big]. \qquad \text{(XI, 2—8)}$$

Înlocuind matricea $[f]$ prin matricea densității $[\rho]$ și ținînd seamă de (XI, 2—7) se obține expresia:

$$\frac{d[\rho]}{dt} = 0, \qquad \text{(XI, 2—9)}$$

analoagă cu (X, 2—8). Dacă media mărimii F din (XI, 2—4) nu depinde de timp:

$$\frac{\partial [\rho]}{\partial t} = 0 \qquad \text{(XI, 2—10)}$$

și ansamblul se găsește în *echilibru statistic*. Din (XI, 2—4) și (XI, 2—10) rezultă:

$$[[\rho][H]] = 0. \qquad \text{(XI, 2—11)}$$

Este condiția necesară și suficientă pentru echilibrul statistic, analoagă întru totul cu (X,2—18).

Se poate arăta [1]) că pentru ansamblele în echilibru, matricea densității poate fi asociată cu o constantă a mișcării. Alegînd cazul $[\rho] = f([H])$, termenii matricei iau forma:

$$\rho_{nm} = \varphi(E)\delta_{nm},\ \delta_{nm} = \begin{cases} 1, \text{ pentru } n = m \\ 0, \quad ,, \quad\ n \neq m \end{cases} \qquad \text{(XI, 2—12)}$$

În acest caz matricea densității se reduce la diagonala sa principală.

3. ANSAMBLE ÎN MECANICA STATISTICĂ CUANTICĂ

Pentru un ansamblu închis, termodinamic izoterm este valabilă expresia:

$$[\rho] = C\,e^{-\frac{H}{kT}}, \qquad \text{(XI, 3—1)}$$

---

[1]) T. L. Hill, op. cit., p. 40. A. Münster, op. cit., p. 154.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

în care C este o constantă. Utilizînd vectorii unitari ψ_n, termenii matricei sînt:

$$\rho_{nm} = C \int \overset{*}{\psi}_m \, e^{-\frac{H}{kT}} \, \psi_n \, dq. \qquad \text{(XI, 3—2)}$$

Ecuațiile (XI, 3—1) și (XI, 3—2) definesc ansamblul canonic. Cum $\Sigma_n \rho_{nn} = 1$, rezultă:

$$C \sum_n \int \overset{*}{\psi}_n \, e^{-H/kT} \, \psi_n \, dq = 1.$$

Deci:

$$C = \frac{1}{\sum_n \int \overset{*}{\psi}_n e^{-\frac{H}{kT}} \psi_n \, dq} = \frac{1}{\mathfrak{S}} \qquad \text{(XI, 3—3)}$$

și ecuația (XI, 3—1) devine:

$$[\rho] = \frac{e^{-H/kT}}{\mathfrak{S}},$$

unde:

$$\mathfrak{S} = \sum_n \int \overset{*}{\psi}_n e^{-H/kT} \, \psi_n \, dq \qquad \text{(XI, 3—4)}$$

reprezintă funcția de partiție. Expresia sa mai poate fi scrisă sub forma

$$\mathfrak{S} = \sum_n \left[e^{-H/kT} \right]_{nn} = \text{Trace} \left[e^{-H/kT} \right]. \qquad \text{(XI, 3—5)}$$

Introducînd valorile proprii E_n ale operatorului H, se obține succesiv:

$$\mathfrak{S} = \sum_n \int \overset{*}{\psi}_n \, e^{-H/kT} \, \psi_n \, dq = \sum_n \int |\psi_n|^2 \, e^{-\frac{H}{kT}} \, dq = \sum_n e^{-\frac{E_n}{kT}}. \qquad \text{(XI, 3—6)}$$

Ultima expresie a funcției de partiție este cea mai frecvent utilizată.

Marele ansamblu canonic este definit în mecanica statistică cuantică prin matricea densității:

$$[\rho] = C \, e^{\frac{N\mu - H}{kT}} \qquad \text{(XI, 3—7)}$$

în care C este o constantă. Celelalte mărimi au semnificările cunoscute.

Procedînd ca mai sus se obține pentru marea funcție de partiție $\mathfrak{S}_G$:

$$\mathfrak{S}_G = \sum_{N,n} \int \overset{*}{\psi}_n \, e^{\frac{N\mu - H}{kT}} \, \psi_n \, dq = \text{Trace} \left[e^{\frac{N\mu - H}{kT}} \right]$$

și introducînd valorile proprii E_n ale operatorului H:

$$\mathfrak{S}_G = \sum_{N,n} e^{\frac{N\mu - E_n}{kT}}.$$

Marea funcție de partiție este de asemenea independentă de modul de repezentare.

BCU IAȘI CENTRALA UNIVERSITY LIBRARY

Capitolul XII

FUNCȚII DE DISTRIBUȚIE ALE SISTEMELOR ÎN ECHILIBRU

Metoda funcțiilor de distribuție își găsește utilizarea la studiul sistemelor, mono- și policomponente, fluide și solide, clasice și cuantice. În prima parte a capitolului vor fi considerate funcțiile de distribuție în ansamblele canonice, iar în ultima parte teoria va fi extinsă la marile ansamble canonice.

1. FUNCȚII DE DISTRIBUȚIE ȘI DE CORELAȚIE ÎN ANSAMBLE CANONICE

Starea unui ansamblu este definită printr-o funcție de distribuție pe care în (X,§ 1 — 1)am notat-o prin $f(p, q, t)$. Pentru un sistem omogen format din N particule identice, ea depinde de 3 N coordonate care corespund vectorilor de poziție $r_1, \ldots, r_N$ și $3N$ proiecții ale momentelor liniare $p_1, \ldots, p_N$. Pentru a pune în evidență această dependență se introduce obișnuit notația $f_N^{(N)}(r^N, p^N)$. Funcția de distribuție astfel concepută este *de ordinul* N și implică $6N$ variabile pentru a fi rezolvată.

În general, o descriere așa de completă a unui sistem, pe cît permite $f_N^{(N)}$, nu este necesară ci sînt suficiente funcții de distribuție de ordin inferior $f_N^{(n)}$ care reprezintă probabilitatea ca un set de molecule $1, 2, \ldots, n$ să aibă într-un moment dat vectorii de poziție $r_1, \ldots, r_n$ și momentele liniare $p_1, \ldots, p_n$.

S-a arătat în § V, 1 că dacă P este funcția de distribuție a N puncte în spațiul γ iar $f_N^{(N)}$ funcția de distribuție în spațiul μ:

$$f_N^{(N)} = N!\, P_N^{(N)} \qquad \text{(XII, 1—1)}$$

La fel:

$$f_N^{(n)}(r_1, \ldots, r_n, p_1, \ldots, p_n) = \frac{N!}{(N-n)!} P_N^{(n)}(r_1, \ldots, r_n, p_1, \ldots, p_n), \qquad \text{(XII, 1—2)}$$

deoarece secvența de n molecule poate fi aleasă din cele N molecule în $\frac{N!}{(N-n)!}$ moduri. Cum:

$$P_N^{(n)}(r_1, \ldots, r_n, p_1, \ldots, p_n) = \int P_N^{(N)}(r_1, \ldots, r_N p_1, \ldots, p_N) \mathrm{d}r^{(N-n)} \mathrm{d}p^{(N-n)}, \qquad \text{(XII, 1—3)}$$

unde $d\boldsymbol{r}^{(N-n)} = d\boldsymbol{r}_{n+1}, .., d\boldsymbol{r}_N$, $d\boldsymbol{p}^{(N-n)} = d\boldsymbol{p}_{n+1}, \ldots, d\boldsymbol{p}_N$ rezultă, din ultimele două ecuații:

$$f_N^{(n)}(\boldsymbol{r}_1, \ldots, \boldsymbol{r}_n, \boldsymbol{p}_1, \ldots, \boldsymbol{p}_n) = \frac{N!}{(N-n)!} \int P_N^{(N)} \, d\boldsymbol{r}^{(N-n)} \, d\boldsymbol{p}^{(N-n)}. \quad \text{(XII, 1—4)}$$

Ținînd seama de (XII, 1—1) se obține:

$$f_N^{(n)} = \frac{1}{(N-n)!} \int f_N^{(N)} \, d\boldsymbol{r}^{(N-n)} \, d\boldsymbol{p}^{(N-n)}. \quad \text{(XII, 1—5)}$$

Înmulțind (XII, 1—4) cu $d\boldsymbol{r}_1, \ldots, d\boldsymbol{r}_n$, $d\boldsymbol{p}_1, .., d\boldsymbol{p}_n$ și integrînd rezultă:

$$\int f_N^{(n)} \, d\boldsymbol{r}_1, \ldots, d\boldsymbol{r}_n, \, d\boldsymbol{p}_1, .., d\boldsymbol{p}_n = \frac{N!}{(N-n)!}. \quad \text{(XII, 1—6)}$$

Este condiția de normare a funcției $f_N^{(n)}$.

De o importanță deosebită sînt funcțiile de distribuție pentru care $n = 1$ și $n = 2$. Funcția $f^{(1)}(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{p}, t)$ reprezintă probabilitatea de a găsi o moleculă cu poziția și momentul specificate. Configurația și momentele celorlalte $(N-1)$ molecule rămîn nespecificate. Această funcție este adecvată pentru a descrie proprietățile gazelor suficient de rarefiate pentru a nu depinde de poziția uneia sau mai multor molecule. A fost utilizată în capitolul IV la deducerea ecuației lui Boltzmann.

Pentru fluide mai dense se cer funcții de distribuție de ordin superior. Dacă forțele intermoleculare sînt de forma:

$$U(\boldsymbol{r}_1, \ldots, \boldsymbol{r}_N) = \sum_{1 \leqslant i < j \leqslant N} u(r_{ij}), \quad \text{(XII, 1—7)}$$

unde $u(r_{ij})$ este potențialul forței intermoleculare dintre molecule i, j, în funcție de distanța r_{ij} dintre ele, atunci, $f_N^{(2)}(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2, \boldsymbol{p}_1, \boldsymbol{p}_2, t)$ este suficientă pentru a determina proprietățile macrofizice ale fluidelor.

Probabilitatea unor *configurații* particulare $\rho_N^{(N)}$, $\rho_N^{(n)}, \ldots$ este dată de expresii analoage cu (XII, 1—1) și (XII, 1—4):

$$\rho_N^{(N)}(\boldsymbol{r}_1, \ldots, \boldsymbol{r}_N) = N! \, P_N^{(N)}(\boldsymbol{r}_1, \ldots, \boldsymbol{r}_N), \quad \text{(XII,1—8)}$$

$$\rho_N^{(n)}(\boldsymbol{r}_1, \ldots, \boldsymbol{r}_n) = \frac{1}{(N-n)!} \int \rho_N^{(N)}(\boldsymbol{r}_1, \ldots, \boldsymbol{r}_N) \, d\boldsymbol{r}_{n+1}, .., d\boldsymbol{r}_N.$$

BCU IAȘI CENTRU UNIVERSITY LIBRARY

Ținînd seama de (X, 3—4), X(3—5) și renunțînd la degenerările $g_i(E)$ se poate scrie :

$$\rho_N^{(n)}(r_1, \ldots, r_n) = \frac{N!}{(N-n)!} P_N^{(n)}(r_1, \ldots, r_n) = \tag{XII, 1—9}$$

$$= \frac{N!}{(N-n)!} \frac{\int e^{-\frac{U(r_1, \ldots, r_N)}{kT}} dr_{n+1}, \ldots, dr_N}{\mathfrak{Z}_N}$$

unde $\rho_N^{(n)}(r_1, \ldots, r_n)\, dr_1, \ldots, dr_n$ reprezintă probabilitatea ca, în configurația celor N molecule, o moleculă să se găsească în elementul de volum dr_1, a doua în dr_2.. și ultima din set, în dr_n în pozițiile r_1, $r_2, \ldots, r_n$. Condiția de normalizare corespunzătoare este :

$$\int \rho_N^{(n)}\, dr_1, \ldots, dr_n = \frac{N!}{(N-n)!}. \tag{XII, 1—10}$$

Funcțiile $\rho_N^{(n)}$ sînt numite *funcții generice de distribuție* iar uneori *densități de număr* și sînt însemnate cu $n_N^{(n)}$. Vom păstra pentru $\rho_N^{(n)}$ denumirea simplă de *funcții de distribuție*, iar pentru simplificare scrierii le vom nota prin $\rho^{(n)}$ deoarece ne vom raporta totdeauna la cele N molecule dintr-un mol de substanță.

Cea mai simplă funcție $\rho^{(n)}$ este $\rho^{(1)}(r_1)$ care reprezintă probabilitatea ca o moleculă din sistem să se găsească în elementul de volum dr_1, la r_1 din spațiul configurațiilor. Într-un cristal $\rho^{(1)}(r_1)$ este o funcție periodică de r_1 cu maxime pronunțate în nodurile reticulare pe cînd într-un fluid toate punctele r_1 din volumul său V sînt echivalente : $\rho^{(1)}(r_1)$ nu depinde deci de r_1. Ținînd seama de (XII, 1—10) se obține :

$$\int \rho^{(1)}(r_1) dr_1 = V\rho^{(1)} = N;\ \rho^{(1)} = \frac{N}{V} = \rho, \tag{XII, 1—11}$$

ρ fiind densitatea moleculară macrofizică sau densitatea de număr. Tot pentru un fluid, se poate scrie :

$$\mathfrak{Z} = \int \left[e^{-\frac{U(r_1, \ldots, r_N)}{kT}} dr_2, dr_3, \ldots, dr_N \right] dr_1 \tag{XII, 1—12}$$

$$= V \int e^{-\frac{U(r_1, \ldots, r_N)}{kT}} dr_2, \ldots, dr_N,$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

deoarece cantitatea din paranteză nu depinde de r_1. Expresia $\rho^{(2)}(r_1,r_2)\,dr_1dr_2$ reprezintă probabilitatea ca o moleculă din sistem să se găsească în configurația sistemului la r_1, în elementul de volum dr_1 iar a doua în dr_2 la r_2. În cristale, $\rho^{(2)}$ depinde atît de r_1 cît și de r_2 chiar cînd $|r_1-r_2|$ este foarte mare. Într-un fluid $\rho^{(2)}$ depinde numai de r_{12}:

$$\rho^{(2)}(r_1, r_2) = \rho^{(2)}(r_{12}), \qquad \text{(XII, 1—13)}$$

$$\int\rho^{(2)}(r_{12})dr_1dr_2 = V\int\rho^{(2)}(r_{12})dr_{12} = N(N-1), \qquad \text{(XII, 1—14)}$$

$$\rho^{(2)} = \frac{N(N-1)}{V^2} = \rho^2\left(1-\frac{1}{N}\right). \qquad \text{(XII, 1—15)}$$

În general, rezultă pentru un fluid:

$$\rho^{(n)} = \frac{1}{V^n}\frac{N!}{(N-n)!} = \rho^n\frac{N!}{N^n(N-n)!}, \qquad \text{(XII, 1—16)}$$

ρ fiind densitatea moleculară macrofizică. Ecuația aceasta este valabilă pentru o distribuție haotică a moleculelor dintr-un fluid ipotetic cînd $T\to\infty$ sau între ale cărui molecule nu se exercită forțe.

Cînd distanța dintre moleculele fluidului $|r_i-r_j|\to\infty$, funcția $\rho^{(n)}$ poate fi aproximată prin produsul funcțiilor de distribuție $\rho^{(1)}$ ale moleculelor individuale.

$$\rho^{(n)}(r_1,\ldots,r_n) = \rho^{(1)}(r_1)\ldots\rho^{(1)}(r_n) = \prod_{i=1}^{n}\rho^{(1)}(r_i). \qquad \text{(XII, 1—17)}$$

În această aproximație, poziția fiecăreia din cele n molecule este independentă de pozițiile celorlalte molecule. Cînd această condiție nu este îndeplinită (în fluide dense) se introduce o *funcție de corelație* $g^{(n)}(r_1,\ldots,r_n)$:

$$\rho^{(n)}(r_1,\ldots,r_n) = g^{(n)}(r_1,\ldots,r_n)\prod_{i=1}^{n}\rho^{(1)}(r_i), \qquad \text{(XII, 1—18)}$$

unde $g^{(n)}(r_1,\ldots,r_n)\to 1$ cînd $|r_i-r_j|\to\infty$. Pentru o distribuție haotică a moleculelor, din ecuațiile (XII, 1—16) și (XII,1—11) rezultă:

$$g^{(n)} = \frac{N!}{N^n(N-n)!} = 1+0\left(\frac{1}{N}\right). \qquad \text{(XII, 1—19)}$$

Într-un fluid, funcția de corelație are următoarele proprietăți:

$$\rho^{(n)}(r_1,\ldots,r_n) = \rho^n g^{(n)}(r_1,\ldots,r_n). \qquad \text{(XII, 1—20)}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

De aici rezultă:

$$g^{(n)}(r_1,\ldots,r_n)=\frac{V^n\,N!}{N^n(N-n)!}\,\frac{\int e^{-\frac{U(r_1,\ldots,r_N)}{kT}}\,dr_{n+1},\ldots,dr_N}{\mathfrak{Z}_N}. \quad \text{(XII, 1—21)}$$

Dacă Z_N reprezintă funcția configurațională de partiție, atunci (XII, 1—21) devine:

$$g^{(n)}(r_1,\ldots,r_n)=\frac{V^n}{N^n(N-n)!}\,\frac{\int e^{-\frac{U(r_1,\ldots,r_N)}{kT}}\,dr_{n+1},\ldots,dr_N}{Z_N} \quad \text{(XII, 1—21')}$$

Ecuația de normalizare devine:

$$\frac{1}{V^n}\int g^{(n)}(r_1,\ldots,r_n)\,dr_1,\ldots,dr_n=\frac{N!}{N^n(N-n)!}=1+0\left(\frac{1}{N}\right) \quad \text{(XII, 1—22)}$$

Din (XII, 1—13), (XII, 1—14) și (XII, 1—20) rezultă:

$$g^{(2)}(r_1,r_2)=g^{(2)}(r_{12}), \quad \text{(XII, 1—23)}$$

$$\frac{1}{V}\int g^{(2)}(r_{12})\,dr_{12}=1-\frac{1}{N}, \quad \text{(XII, 1—24)}$$

unde $g^{(2)}$ reprezintă funcția de corelație *pentru perechi*. Este funcția de distribuție radială $g(r_{12})$ care se obține experimental din împrăștierea razelor X. În adevăr, din ecuația precedentă rezultă:

$$\int \rho g^{(2)}(r_{12})\,dr_{12}=N-1. \quad \text{(XII, 1—25)}$$

Pe de altă parte, numărul mediu de molecule la o distanță cuprinsă între r și dr de la o moleculă anumită este:

$$\rho\, g^{(2)}(r_{12})\,dr_{12}=\rho g^{(2)}(r)\cdot 4\pi r^2\,dr. \quad \text{(XII, 1—26)}$$

Integrala precedentă devine:

$$4\pi\rho\int g^{(2)}(r)\,r^2\,dr=N-1. \quad \text{(XII, 1—27)}$$

Funcția $g^{(2)}(r)$ are tocmai proprietățile funcției radiale de distribuție $g(r)$.

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

În unele cazuri este avantajos să se utilizeze funcții de distribuție și de corelație *asimetrice* cînd o moleculă dintr-un set, spre exemplu molecula n, joacă un rol deosebit. Atunci, probabilitatea $\rho^{[n]}(\mathbf{r}_1, \cdots, \mathbf{r}_n)$ de a găsi molecula n în elementul de volum $d\mathbf{r}_n$ la $\mathbf{r}_n$ cînd molecula 1 se află în $d\mathbf{r}_1$ la $\mathbf{r}_1 \cdots$ și molecula $(n-1)$ în $d\mathbf{r}_{n-1}$ la $\mathbf{r}_{n-1}$ devine:

$$\int_V \rho^{[n]}(\mathbf{r}_1, \cdots, \mathbf{r}_n)\, d\mathbf{r}_n = N - n + 1, \tag{XII, 1—28}$$

deoarece fiecare din cele $N-(n-1)$ molecule rămase, poate fi în $d\mathbf{r}_n$. De aici urmează:

$$\rho^{[1]}(\mathbf{r}_1) = \rho^{(1)}(\mathbf{r}_1), \tag{XII, 1—29}$$

$$\rho^{[2]}(r_{12}) = \frac{\rho^{(2)}(r_{12})}{\rho} \text{ (pentru fluide)}, \tag{XII, 1—30}$$

iar pentru o distribuție haotică:

$$\rho^{[n]}(\mathbf{r}_1, \cdots, \mathbf{r}_n) = \frac{\rho^{(n)}(\mathbf{r}_1, \cdots, \mathbf{r}_n)}{\rho^{(n-1)}(\mathbf{r}_1, \cdots, \mathbf{r}_{n-1})} = \frac{N-n+1}{V}. \tag{XII, 1—31}$$

Prin analogie cu (XII, 1—17) și ținînd seamă de (XII, 1—29), se poate scrie:

$$\rho^{[n]}(\mathbf{r}_1, \cdots, \mathbf{r}_n) = \rho^{(1)}\, g^{[n]}(\mathbf{r}_1, \cdots, \mathbf{r}_n). \tag{XII, 1—32}$$

Pentru fluide:

$$\rho^{[n]}(\mathbf{r}_1, \cdots, \mathbf{r}_n) = \rho g^{[n]}(\mathbf{r}_1, \cdots, \mathbf{r}_n), \tag{XII, 1—33}$$

$$g^{[n]} = \left(1 - \frac{n-1}{N}\right) V \frac{\displaystyle\int_V e^{-\frac{U(\mathbf{r}_1, \cdots, \mathbf{r}_N)}{kT}} d\mathbf{r}_{n+1}, \cdots, d\mathbf{r}_N}{\displaystyle\int_V e^{-\frac{U(\mathbf{r}_1, \cdots, \mathbf{r}_N)}{kT}} d\mathbf{r}_n, \cdots, d\mathbf{r}_N}. \tag{XII, 1—34}$$

Următoarele expresii pentru $g^{[n]}$ pot fi stabilite ușor:

$$g^{[n]}(\mathbf{r}_1, \cdots, \mathbf{r}_n) = \frac{N-n+1}{N} = 1 - \frac{n-1}{N}, \tag{XII, 1—35}$$

$$g^{[1]}(\mathbf{r}_1) = 1, \tag{XII, 1—36}$$

$$g^{[n]}(\mathbf{r}_1, \cdots, \mathbf{r}_n) = \frac{g^{(n)}(\mathbf{r}_1, \cdots, \mathbf{r}_n)}{g^{(n-1)}(\mathbf{r}_1, \cdots, \mathbf{r}_{n-1})} \tag{XII, 1—37}$$

$$g^{[2]}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = g^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2), \tag{XII, 1—38}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$g^{[n]}(r_1, \ldots, r_n) g^{[n-1]}(r_1, \ldots r_{n-1}) \cdots g^{[2]}(r_1, r_2) = g^{[n]}(r_1, \cdots, r_n) \qquad \text{(XII, 1—39)}$$

$$= \frac{1}{V} \int g^{[n]}(r_1, \ldots, r_n) \mathrm{d}r_n = 1 - \frac{n-1}{N} \text{ (pentru fluide).}$$

De notat că $\rho^{[2]}(r_1, r_2)/\rho$ reprezintă funcția radială de distribuție dintr-un lichid sau cristal adică probabilitatea de a găsi o moleculă în elementul de volum $\mathrm{d}r_2$ dacă molecula 1 este fixată la r_1 față de $\rho\ \mathrm{d}r_2$.

Ecuații mai generale decît cele deduse mai înainte se pot obține introducînd în expresiile funcțiilor U, Z, $P^{(n)}$, $\rho^{(n)}$, mărimea ξ ale cărei componente $\xi_1, \ldots, \xi_N$ sînt numite *parametrii de cuplaj*. Rezultă expresiile :

$$U(r_1, \ldots, r_N, \xi) = \sum_{1 \leqslant i \leqslant j \leqslant N} \xi_i\, \xi_j\, u(r_{ij}),\ \rho^{(n)}(r_1, \ldots, r_n, \xi), g^{(n)}(r_1, \ldots, r_n, \xi). \qquad \text{(XII, 1—40)}$$

Un parametru de cuplare ξ_i este cuprins între 0 și 1 : $0 \leqslant \xi_i \leqslant 1$. În absența cuplării, $\xi_i = 0$ iar la cuplare completă, $\xi_i = 1$. Cuplarea parțială a unei particule poate fi variată, variind parametrul ξ. Efectul variației cuplării particulei 1 asupra funcției de corelație $g^{(2)}$ se obține diferențiind expresia acestuia în raport cu ξ. La fel se procedează cu celelalte funcții. În ecuațiile (XII, 1—1)—(XII, 1—39) s-a luat $\xi = 1$.

2. ECUAȚII PENTRU FUNCȚIA DE CORELAȚIE A PERECHILOR

Dintre ecuațiile deduse pentru funcția de corelație a perechilor vom considera mai de aproape ecuația lui Born-Green-Yvon (B.G.Y.).

Potrivit ecuației (XII, 1—21'), funcția de corelație $g^{(n)}(r_1, \ldots, r_n)$ poate fi scrisă sub forma :

$$\rho^n g^{(n)}(r_1, \ldots, r_n) = \frac{1}{(N-n)!} \frac{1}{Z_N} \int \mathrm{e}^{-\frac{U(r_1, \ldots, r_N)}{kT}} \mathrm{d}r_{n+1}, \ldots, \mathrm{d}r_N. \qquad \text{(XII,2—1)}$$

Diferențiind în raport cu poziția particular 1, rezultă :

$$kT \rho^n \frac{\partial g^{(n)}}{\partial r_1} = \frac{1}{(N-n)!} \frac{1}{Z_N} \int -\frac{\partial U}{\partial r_1} \mathrm{e}^{-\frac{U(r_1, \ldots, r_N)}{kT}} \mathrm{d}r_{n+1}, \ldots, \mathrm{d}r_N. \qquad \text{(XII, 2—2)}$$

Introducînd distribuția de ordinul $(n+1)$ în dreapta egalității, se obține :

$$-kT \frac{\partial g^{(n)}}{\partial r_1} = \frac{\partial}{\partial r_1} \sum_{j=2}^{n} u(r_{ij})\, g^{(n)} + \frac{\rho}{N-n} \int g^{(n+1)} \frac{\partial u(r_1, r_{n+1})}{\partial r_1} \mathrm{d}r_{n+1}. \qquad \text{(XII, 2—3)}$$

Dacă se cunoaşte $g^{(n+1)}$ în funcţie de $g^{(n)}$, atunci (XII, 2—3) este o ecuaţie integro-diferenţială cu o singură funcţie necunoscută, $g^{(n)}$. Dînd ordinului n diferite valori întregi, se poate obţine un set complet de ecuaţii. În particular, pentru perechi de molecule, $n = 2$ şi ecuaţia devine :

$$-kT\frac{\partial g^{(2)}(r_{12})}{\partial r_1} = \frac{\partial u(r_{12})}{\partial r_1} g^{(2)}(r_{12}) + \frac{\rho}{1-\frac{2}{N}} \int \frac{\partial u(r_{13})}{\partial r_1} g^{(3)}(r_{12}, r_{13}, r_{23})\, dr_3. \tag{XII, 2—4}$$

Pentru particule sferice, proprii fluidelor simple, acest rezultat poate fi scris într-o formă mai simplă :

$$kT\frac{\partial g^{(2)}(r_{12})}{\partial r_{12}} + \frac{\partial u(r_{12})}{\partial r_{12}} g^{(2)}(r_{12}) = -\rho \int \frac{\partial u(r_{13})}{\partial r_{13}} g^{(3)}(r_{12}, r_{13}, r_{23}) dr_3, \tag{XII, 2—5}$$

deoarece N fiind foarte mare termenul $2/N$ este neglijabil. În stînga acestei din urmă ecuaţii, particula 2 a fost aleasă ca origine a coordonatelor iar în dreapta, particula 3. Divizînd ecuaţia (XII, 2—5) prin $g^{(2)}(r_{12})$ se obţine :

$$\frac{\partial}{\partial r_{12}} [kT \ln g^{(2)}(r_{1,2}) + u(r_{12})] = -\rho \int \frac{\partial u(r_{13})}{\partial r_{13}} \frac{g^{(3)}(r_{12}, r_{13}, r_{23})}{g^{(2)}(r_{12})} 4\pi r_{13}^2 dr_{13}. \tag{XII, 2—6}$$

În lipsa altor informaţii despre $g^{(3)}$ se poate utiliza expresia :

$$g^{(3)}(r_{12}, r_{13}, r_{23}) = g^{(2)}(r_{12})\, g^{(2)}(r_{13})\, g^{(2)}(r_{2,3}), \tag{XII, 2—7}$$

dedusă din *aproximaţia superpoziţiilor*[1]. Ţinînd seama de această aproximaţie rezultă :

$$kT\frac{\partial}{\partial r_{12}} \ln g^{(2)}(r_{12}) + \frac{\partial u(r_{12})}{\partial r_{12}} = -\rho \int \frac{\partial u(r_{13})}{\partial r_{13}} g^{(2)}(r_{13})\, g^{(2)}(r_{23})\, 4\pi r_{12}^2\, dr_{13} \tag{XII, 2—8}$$

Este una din expresiile ecuaţiei integro-diferenţiale neliniare a lui Born, Greene şi Yvon.

---

[1] Pentru prezentare a aproximaţiei superpoziţiilor : T. Hill, "Statistical Mechanics", New York, Toronto, London, 1956, p. 193; S. A. Rice, P. Gray, "The Statistical Mechanics of Simple Liquids", New York, London, Sidney, 1965, p. 73—74; G. A. Cole, „Statistical Theory of simple Fluids", Oxford, London, Edinburg, New York, Toronto, Sidney, Paris, Braunschweig, 1967, p. 55.

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Au fost deduse încă alte cîteva ecuații pentru funcția de corelație a perechilor, dintre care menționăm numai ecuația lui Kirkwood[1]) pentru molecule sferice:

$$kT \ln g^{(2)}(r_{12}\xi) + \xi u(r_{12}) = -\rho \int_0^{\xi} \int u(r_{13}) g^{(2)}(r_{13}\xi) [g^{(2)}(r_{23}) - 1] 4\pi r_{13}^2 \mathrm{d}r_{13}\, \mathrm{d}\xi, \qquad \text{(XII, 2—9)}$$

în care ξ este factorul de cuplare. Este echivalentă cu ecuația lui Born, Green, Yvon. Ambele implică aproximația superpozițiilor.

Ecuația lui Cole[2]) și ecuația lui Fisher[3]) sînt mai complicate și mai greu de rezolvat.

3. FUNCȚII DE DISTRIBUȚIE ȘI DE CORELAȚIE ÎN MARI ANSAMBLE CANONICE

Ca și mai înainte, vor fi considerate numai sisteme uni-componente formate din molecule monoatomice. Pentru un sistem deschis constituit din exact N molecule, rezultă, din ecuațiile (X, 4—20) și (X, 4—21) expresia probabilității P_N:

$$P_N = \frac{e^{\frac{N\mu}{kT}} e^{-\frac{E(p,q)}{kT}}}{\Xi_G}. \qquad \text{(XII, 3—1)}$$

Punînd:

$$\frac{e^{\frac{\mu}{kT}}}{\Lambda} = z, \quad \Lambda^2 = \frac{h^2}{2\pi m k T},$$

$$E(p,q) = \sum_{N \geq 0} \frac{p_c^2}{2m} + U_N, \qquad U_N = U(\mathbf{r}_1, \ldots, \mathbf{r}_N),$$

$$\Xi_G = \sum_{N \geq 0} \frac{z^N Z_N}{N!},$$

expresia probabilității P_N devine:

$$P_N = \frac{z^N Z_N}{N! \Xi_G}. \qquad \text{(XII, 3—2)}$$

---

[1]) I. G. Kirkwood, E. M. Boggs, *J. Chem. Phys.*, **10**, 395 (1942).
[2]) I. H. A. Cole, *Adv. Phys.*, **8**, 225 (1959).
[3]) I. Fisher, *Z. Soviet. Phys. Usp.*, **5**, 239 (1962); *Usp. Fiz. Nauk*, **76**, 499 (1962). "Statistical Theory of Liquids", Chicago, 1964.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Deoarece numărul moleculelor din sistem poate diferi de N, vom menține indicele N pentru sistemele care conțin exact N molecule.

Fie acum $\rho^{(n)}(\mathbf{r}_1, \ldots, \mathbf{r}_n)$ probabilitatea ca o moleculă să se găsească în elementul de volum $d\mathbf{r}_1, \ldots$, molecula n în $d\mathbf{r}_n$, indiferent de numărul moleculelor din sistem. Atunci:

$$\rho^{(n)} = \sum_{N \geq n} \rho_N^{(n)} P_N. \qquad \text{(XII, 3—3)}$$

Este funcția generică de distribuție a sistemului deschis: Probabilitatea $\rho_N^{(n)}$ este în mod necesar nulă cînd $N < n$. Funcția $\rho^{(n)}$ depinde atît de $\mathbf{r}_1, \ldots, \mathbf{r}_n$ cît și de V, μ sau z. Neglijabilă pentru volumele curente, această dependență dispare cînd $V \to \infty$.

Din (XII, 1—9) și (XII, 3—2) rezultă:

$$\rho^{(n)}(\mathbf{r}_1, \ldots, \mathbf{r}_n) = \frac{1}{\Xi_G} \sum_{N \geq n} \frac{z^N}{(N-n)!} \int_V e^{-\frac{U_N}{kT}} d\mathbf{r}_{n+1}, \ldots, d\mathbf{r}_N. \qquad \text{(XII, 3—4)}$$

Ecuația de normalizare pentru $\rho^{(n)}$ este:

$$\int \rho^{(n)}(\mathbf{r}_1, \ldots, \mathbf{r}_n)\, d\mathbf{r}_1, \ldots, d\mathbf{r}_n = \frac{1}{\Xi_G} \sum_{N \geq n} \frac{z^N Z_N}{(N-n)!} = \sum_{N \geq n} P_N \frac{N!}{(N-n)!} =$$

$$= \left\langle \frac{N!}{(N-n)!} \right\rangle_{\text{med.}} = \left\langle N^n - \frac{n(n-1)}{2} N^{n-1} + \ldots \right\rangle_{\text{med.}} = \qquad \text{(XII, 3—5)}$$

$$= N^n \left(1 + 0\left(\frac{1}{N}\right)\right),$$

unde semnul $\langle \quad \rangle_{\text{med}}$ indică valoarea medie.
Cînd $V \to \infty$, $N \to \infty$, raportul $\bar{N}/V$ rămîne finit și egal cu densitatea macrofizică ρ. Condiția de normalizare devine:

$$\lim_{V \to \infty} \frac{1}{V^n \rho^n} \int \rho^{(n)}(\mathbf{r}_1, \ldots, \mathbf{r}_n)\, d\mathbf{r}_1, \ldots, d\mathbf{r}_n = 1. \qquad \text{(XII, 3—6)}$$

În fluide:

$$\rho_N^{(1)} = \frac{N}{V}, \qquad \text{(XII, 3—7)}$$

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$\rho^{(1)} = P_N^{(1)} \rho_N^{(1)} = P_N \frac{N}{V} = \frac{\bar{N}}{V} = \rho. \qquad \text{(XII, 3—8)}$$

Deoarece $\rho_N^{(2)}$ depinde numai de r_{12} în loc de r_1 și r_2 separat, $\rho^{(2)}$ devine funcție numai de r_{12}.

Funcția de corelație $g^{(n)}$ este definită prin expresia :

$$\rho^{(n)}(r_1, \ldots, r_n) = \rho^{(1)}(r_1), \ldots, \rho^{(1)}(r_n)\, g^{(n)}(r_1, \ldots, r_n), \quad \text{(XII, 3—9)}$$

de unde urmează $g^{(1)} = 1$.

Pentru fluide, ecuația (XII, 3—9) devine :

$$\rho^{(n)} = \rho^n g^{(n)}. \qquad \text{(XII, 3—10)}$$

Ecuația de normalizare pentru $g^{(n)}$ decurge din (XII, 3—5)

$$\frac{1}{V^n} \int g^{(n)}(r_1, \ldots, r_n)\, dr_1, \ldots, dr_n = \frac{1}{(\bar{N})^n} \left\langle \frac{N!}{(N-1)!} \right\rangle_{\text{med.}} = \qquad \text{(XII, 3—11)}$$

$$= \frac{\bar{N}^n}{(\bar{N})^n} \left[1 + 0\left(\frac{1}{N}\right) \right]. \quad V \rightrightarrows \frac{1}{\infty}$$

Pentru o distribuție haotică ($T \to \infty$ sau lipsesc interacțiile moleculare), din ecuațiile (XII, 1—16), (XII, 3—3) și (XII, 3—4) rezultă (punînd $U_N/kT = 0$)

$$\rho^{(n)} = \frac{1}{V^n} \left\langle \frac{N!}{(N-n)!} \right\rangle = z^n = \rho^n, \; g^{(n)} = 1. \quad \text{(XII, 3—12)}$$

De menționat că plecînd de la ecuația (XII, 3—4) se poate deduce ecuația :

$$kT \frac{\partial \ln \rho^{(n)}(r_1, \ldots, r_n)}{\partial r_1} + \sum_{i=2}^{n} \frac{\partial u(r_{1i})}{\partial r_1} = -\frac{1}{\rho^{(n)}} \int_V \frac{\partial u(r_{1,n+1})}{\partial r_1} \rho^{(n+1)}(r_1, \ldots, r_{n+1})\, dr_{n+1}$$

în care punînd $n = 2$ și utilizînd aproximația superpozițiilor se regăsește ecuația (XII, 2—8) a lui Born-Green-Yvon.
De asemenea, plecînd de la ecuația generală (XII, 3—4) :

$$\rho^{(n)}(r_1, \ldots, r_n, \xi) = \frac{1}{\mathfrak{Z}_c(\xi)} \sum_{N \geq n} \frac{z^N}{(N-n)!} \int_V e^{-\frac{U_N(\xi)}{kT}}\, dr_{n+1}, \ldots, dr_N, \qquad \text{(XII, 3—13)}$$

se obține ecuația lui Kirkwood:

$$kT\frac{\partial \ln \rho^{(n)}}{\partial \xi}-\frac{1}{\bar{N}}\int_V^{\bar{a}} u(r_{12})\,\overset{*}{\rho}{}^{(2)}(r_1, r_2, \xi)\,dr_1\,dr_2 = \tag{XII, 3—14}$$

$$=-\sum_{i=2}^{n} u(r_{1i})\frac{1}{\rho^{(n)}}\int u\,(r_{1,n+1})\,\rho^{(n+1)}(r_1, \ldots, r_{n+1})dr_{n+1},$$

în care $\overset{*}{\rho}{}^{(2)}$ reprezintă funcția de distribuție a perechilor, mediată în raport cu z:

$$\frac{\overset{*}{\rho}{}^{(2)}(r_1, r_2, \xi, z)\,\mathfrak{S}_G(z\xi)}{\bar{N}}=\int_0^z\int\frac{\mathfrak{S}_G(z'\xi)\,\rho^{(2)}(r_1, r_2, \xi, z')}{z'}dz'. \tag{XII, 3—15}$$

Se poate arăta[1] că pentru $n = 2$ și pentru molecule sferice, ecuația (XII, 3—14) este echivalentă cu ecuația lui Kirkwood (XII, 2—9).

[1] T. Hill, op. cit., p. 242 și următoarele.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Capitolul XIII

ECUAȚII PENTRU DISTRIBUȚIA PERECHILOR DIN CORELAȚIA TOTALĂ

Pentru deducerea unor ecuații de echilibru au fost utilizate mai înainte funcții de distribuție de ordin inferior. Aici va fi utilizat în acest scop conceptul de corelație totală.

1. ECUAȚIA HCN

Corelația dintre o pereche de particule, datorită acțiunii forței de interacție, este definită prin ecuația :

$$h(r) = g^{(2)}(r) - 1 \qquad \text{(XIII, 1—1)}$$

Cînd r crește indefinit, $g^{(2)}(r) \to 1$ și $h(r) \to 0$. Funcția $h(r)$ este numită *funcție totală* de corelație, pentru a fi deosebită de funcția de corelație $g^{(2)}$. Valoarea sa este o măsură a corelației dintre molecule.

Influența unei particule 1 asupra unei a doua particule 2, dintr-o grupă de $N > 2$ particule între care se exercită interacții constă din două părți : influența directă a particulei 1 asupra particulei 2 și influența indirectă a particulei 1 asupra particulei 2 prin intermediul influenței particulei 1 asupra particulelor 3, 4,. . ,N, urmată de influența acestora asupra particulei 2. Contribuția indirectă pentru întregul sistem este suma contribuțiilor indirecte separate pentru particulele 3, 4,. . ,N, mediată pentru toate pozițiile de care dispun aceste particule în volumul V.

Funcția de corelație directă $c(r)$ dintre două particule, separate prin distanța r, în prezența restului de particule este deci definită prin expresia :

$$h(r_{12}) = c(r_{12}) + \rho \int h(r_{23})\, c(r_{13})\, \mathrm{d}r_3. \qquad \text{(XIII, 1—2)}$$

Este ecuația lui Ornstein-Zernike[1]. Funcția $c(r)$ are sens fizic numai cînd perechea de molecule se află în prezența restului de molecule din sistem. Grație ecuației (XIII, 1—2) determinarea funcției $g^{(2)}(r)$ se reduce la calculul corelației directe $c(r)$. Două formule aproximative au fost propuse pentru evaluarea corelației directe, $c(r)$ pe care le vom considera în cele ce urmează.

---

[1] L. S. Ornstein, F. Zernike, *Proc. Akad. Sci. Amsterdam*, **17**, 793 (1914).

Pentru fluide se poate utiliza următoarea ecuaţie aproximativă a funcţiei $c(r)$:

$$c_{\mathrm{H}}(r) = h(r) - \ln g^{(2)}(r)\,\frac{\mu(r)}{kT}, \qquad \text{(XIII, 1—3)}$$

în care $\mu(r)$ este potenţialul de interacţie al perechii. Introducînd această ecuaţie în (XII, 2—3) se obţine o ecuaţie a cărei soluţie, supusă condiţiei :

$$g^{(2)}(r) \to 1, \quad \text{cînd} \quad r \to \infty \qquad \text{(XIII, 1—4)}$$

reprezintă distribuţia perechilor din fluid.

Punînd :

$$y(r) = g^{(2)}(r)\,\mathrm{e}^{-\mu(r)/kT}, \qquad \text{(XIII, 1—5)}$$

ecuaţia (XIII, 1—3) devine :

$$c_{\mathrm{H}}(r) = h(r) - \ln y(r). \qquad \text{(XIII, 1—6)}$$

Introducînd expresia funcţiei $c_{\mathrm{H}}(r)$ din (XIII, 1—3) sau (XIII, 1—6) în (XIII, 1—2), rezultă :

$$h(r_{12}) = h(r_{12}) - \ln y(r_{12}) + \rho \int h(r_{23})[h(r_{13}) - \ln y(r_{13})]\,\mathrm{d}r_3, \qquad \text{(XIII, 1—7)}$$

sau :

$$\ln y(r_{12}) = \rho \int [h(r_{13}) - \ln y(r_{13})]\,h(r_{23})\,\mathrm{d}r_3. \qquad \text{(XIII, 1—8)}$$

Exprimînd funcţia $y(r_{12})$ prin $g^{(2)}(r_{12})$ cu ajutorul ecuaţiei (XIII, 1—5) se obţine :

$$\ln g^{(2)}(r_{12}) - \frac{u(r_{12})}{kT} = \rho \iint \Big[g^{(2)}(r_{12}) - \ln g^{(2)}(r_{12}) + \frac{u(r_{12})}{kT} - 1 \Big] [g^{(2)}(r_{23}) - 1]\,\mathrm{d}r_3. \qquad \text{(XIII, 1—9)}$$

Această expresie este numită ecuaţia HCN (*hipernetted chain equation*).

2. ECUAŢIA LUI PERCUS-YEVICK

Vom alege acum următoarea expresie pentru $c(r)$:

$$c_P(r) = h(r) - [g^{(2)}(r)\,\mathrm{e}^{-U(r)/kT} - 1] = g^{(2)}(r)\,\mathrm{e}^{-U(r)/kT}\,(\mathrm{e}^{-U(r)/kT} - 1) \qquad \text{(XIII,2—1)}$$

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

sau :

$$c_P(r) = \alpha(r)\, y(r), \qquad \text{(XIII, 2—2)}$$

unde :

$$\alpha(r_{ij}) = \mathrm{e}^{\frac{u(r_{ij})}{kT}} - 1.$$

Introducînd expresia funcției α în (XIII, 1—2) rezultă :

$$h(r_{12}) = \alpha(r_{12})\, y(r_{12}) + \rho \int h(r_{23})\, \alpha(r_{13})\, y(r_{13})\, \mathrm{d}r_3. \qquad \text{(XIII, 2—3)}$$

recînd la funcția $g^{(2)}$ se obține ecuația :

$$g^{(2)}(r_{12})\, \mathrm{e}^{-\frac{u(r_{12})}{kT}} = 1 - \rho \int [\mathrm{e}^{-\frac{u(r_{12})}{kT}} - 1][g^{(2)}(r_{23}) - 1]\, g^{(2)}(r_{12})\, \mathrm{d}r_2.$$

(XIII, 2—4)

Este ecuația dedusă pentru prima dată de Percus și Yevick[1]. Poate fi dedusă de asemenea aplicînd tehnica diagramelor[2].

---

[1] J. K. Percus, G. J. Yevick, *Phys. Rev.*, 110, 1 (1958).
[2] S. A. Rice, P. Gray, op. cit., p. 100.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Capitolul XIV

ELEMENTE DE MECANICĂ STATISTICĂ DE NEECHILIBRU

În general, fenomenele fizice şi chimice se împart în fenomene *reversibile* şi *ireversibile*. Primele se desfăşoară printr-o succesiune de stări de echilibru. Aşa pot fi fenomenele de mişcare (cum este accelerarea unui mobil sub acţiunea unei forţe...), dilatarea izotermă a unui gaz perfect, schimbările de stare (topire, vaporizare,...). Fenomenele reversibile se caracterizează printr-o permanentă compensare reciprocă a factorilor care iau parte la transformare. Astfel, forţa care acţionează asupra unui mobil este compensată, în orice moment, prin forţa acestuia de inerţie; pentru a fi efectuată reversibil, dilatarea izotermă a unui gaz, presiunea sa trebuie mereu compensată — balansată — printr-o presiune exterioară convenabilă. Reacţia chimică din elementul Daniell:

$$Cu^{++} + Zn \rightarrow Zn^{++} + Cu$$

poate fi condusă reversibil compensînd forţa electromotoare a pilei printr-o forţă electromotoare exterioară, opusă şi aproape egală. Din cauza balansării reciproce a factorilor de transformare, procesele reversibile sînt foarte încete,... infinit de încete.

Fenomenele ireversibile nu implică balansarea factorilor care participă la desfăşurarea lor şi nici succesiuni, fără lacună, de stări de echilibru. Destinderea unui gaz în vid, interdifuzia a două gaze, trecerea căldurii de pe un corp cald pe altul rece..., constituie exemple de fenomene ireversibile. Mecanica statistică de neechilibru este deci — totodată — *mecanica statistică a proceselor ireversibile*. Dată fiind importanţa conceptului de ireversibilitate în mecanica statistică de neechilibru, vom proceda, mai departe la analiza sa mai amănunţită.

Legătura dintre ireversibilitate şi fenomenele de mişcare moleculară a apărut în cadrul teoriei cinetice a gazelor care a format obiectul capitolelor I—IV şi a culminat cu enunţul faimoasei teoreme H a lui Boltzmann. Definită cu ajutorul funcţiei de distribuţie a vitezelor (IV,1—26) mărimea H se comportă la fel cu entropia din termodinamică care a permis împărţirea proceselor naturale în reversibile şi ireversibile.

În teoria lui Boltzmann, concepte din mecanică sînt îmbinate cu concepte probabilistice. Pentru a realiza o teorie generală a fenomenelor ireversibile, ar trebui ca studiul desfăşurării fizice şi chimice să fie aşezat pe baze pur mecanice. În acest scop trebuie stabilită o legătură între fenomenele de neechilibru şi ecuaţia lui Liouville care stă la baza mecanicii statistice. Plecînd de la această legătură, mecanica statistică de neechi-

libru poate fi dezvoltată pe baza singurelor principii din mecanica clasică și mecanica cuantică, introducînd doar puncte de vedere proprii metodei statistice.

O asemenea orientare generală a mecanicii statistice de neechilibru este dominată de contribuțiile lui Prigogine[1] și ale școlii sale de la Bruxelles. După opinii autorizate[2] „opera școlii lui Prigogine reprezintă o generalizare a mecanicii statistice, de importanță comparabilă cu contribuțiile lui Gibbs". În cadrul acestei formulări generale a mecanicii statistice de neechilibru, mecanica statistică de echilibru apare ca formă asimptotică a primei.

În capitolul de față nu vom putea prezenta decît foarte puțin din mecanica statistică generală de neechilibru. Practic, expunerea se limitează la deducerea statistică a ecuației lui Boltzmann și a ecuației lui Bogoliubov, Born, Green și Yvon (B.B.G.Y.).

1. OPERATORUL LUI LIOUVILLE

În ecuația lui Liouville (X, 2—9) se poate înlocui funcția de distribuție f prin densitatea ρ din spațiul fazic γ, așa cum rezultă din (X, 1—1). Ecuația (X, 2—9) ia atunci forma:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = [H, \rho]. \qquad \text{(XIV, 1—1)}$$

Înmulțind această ecuație cu $i = \sqrt{-1}$, rezultă:

$$i \frac{\partial \rho}{\partial t} = L \rho, \qquad \text{(XIV, 1—2)}$$

în care L reprezintă operatorul liniar:

$$L = -i \frac{\partial H}{\partial p} \cdot \frac{\partial}{\partial q} + i \frac{\partial H}{\partial q} \frac{\partial}{\partial p}, \qquad \text{(XIV, 1—3)}$$

în care s-a considerat un singur grad de libertate. *Operatorul lui Liouville* L astfel obținut este hermitic ca și operatorii din mecanica cuantică[3].

Asemănarea formală dintre (XIV, 1—2) și ecuația lui Schrödinger[4]:

$$i \frac{h}{2\pi} \frac{\partial \Psi}{\partial t} = H\Psi \qquad \text{(XIV, 1—4)}$$

---

[1] I. Prigogine, „Non-Equilibrium Statistical Mechanics", New York, London, 1962. R. Balescu, „Statistical Mechanics of charged Particles", New York, 1964. P. Resibois, „Contributions à la théorie formelle du scattering", Bruxelles, 1960.

[2] S. A. Rice, P. Gray, op. cit., p. 485.

[3] Vol. I, 1, p. 255.

[4] Vol. I, 1, p. 257, ec. (XIV, 3—5).

permite să se utilizeze metodele din mecanica cuantică la tratarea mișcării sistemelor clasice de particule. Înmulțirea ecuației (XIV, 1—1) cu „i" a fost necesară pentru a obține operatorul hermitic L.

Funcțiile proprii φ_k și valorile proprii λ_k ale operatorului L satisfac relația:

$$L\varphi_k = \lambda_k \varphi_k. \qquad \text{(XIV, 1—5)}$$

Înmulțind cu $\overset{*}{\varphi}_k$ și integrînd, rezultă:

$$\int \overset{*}{\varphi}_k (L\varphi_k)\, dp\, dq = \lambda_k \int \overset{*}{\varphi}_k \varphi_k\, dp\, dq. \qquad \text{(XIV, 1—6)}$$

Valorile proprii λ_k sînt reale ca și ale operatorului lui Hamilton. Fie:

$$L\varphi_i = \lambda_i \varphi_i, \quad L\overset{*}{\varphi}_j = \lambda_j \overset{*}{\varphi}_j.$$

Înmulțind prima ecuație cu $\overset{*}{\varphi}_j$, a doua cu φ_i, făcînd diferența și integrînd se obține:

$$\int \overset{*}{\varphi}_j (L\varphi_i)\, dp\, dq - \int \varphi_i (L\overset{*}{\varphi}_j)\, dp\, dq = (\lambda_i - \lambda_j) \int \overset{*}{\varphi}_j \varphi_i\, dp\, dq.$$

Cum L este hermitic iar $\lambda_i \neq \lambda_j$, rezultă condiția de ortogonalitate:

$$\int \overset{*}{\varphi}_j \varphi_i\, dp\, dq = 0. \qquad \text{(XIV, 1—7)}$$

De asemenea, se pot alege constantele multiplicative ale funcțiilor proprii așa ca să satisfacă condiția de normalizare:

$$\int \overset{*}{\varphi}_i \varphi_i\, dp\, dq = 1. \qquad \text{(XIV, 1—8)}$$

Ca și în mecanica cuantică se obține un set de funcții ortogonale normalizate. De aici posibilitatea de a reprezenta o funcție oarecare $f(p, q)$ printr-o superpoziție de funcții proprii:

$$f(p,q) = \sum_k a_k \varphi_k(p,q), \qquad \text{(XIV, 1—9)}$$

unde a_k sînt coeficienți constanți (sau depind de timp dacă f este funcție de timp):

$$a_k = \int f(p, q)\, \overset{*}{\varphi}_k\, dp\, dq. \qquad \text{(XIV, 1—10)}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Dacă în loc de $f(p, q)$, dezvoltăm funcția de distribuție ρ într-o combinație liniară de funcții proprii φ_k, se obține:

$$\rho(p, q, t) = \sum_k a_k(t)\, \varphi_k(p,q). \qquad \text{(XIV, 1—11)}$$

Din (XIV, 1—2) și (XIV, 1—5) rezultă atunci:

$$i \sum_k \frac{da_k}{dt} \varphi_k = \sum_k \lambda_k a_k \varphi_k. \qquad \text{(XIV, 1—12)}$$

Ca urmare a ortogonalității funcțiilor φ_k rezultă:

$$i \frac{da_k}{dt} = \lambda_k a_k \text{ sau } a_k(t) = c_k e^{-i\lambda_k t}. \qquad \text{(XIV, 1—13)}$$

De aici decurge următoarea soluție formală a ecuației lui Liouville:

$$\rho(p, q, t) = \sum_k c_k e^{-i\lambda_k t} \varphi_k(p, q), \qquad \text{(XIV, 1—14)}$$

analoagă cu soluția ecuației lui Schrödinger:

$$\Psi(q, t) = \sum_k c_k e^{-i\frac{k}{2\pi} Et} \psi_k(q), \qquad \text{(XIV, 1—15)}$$

în care ψ_k și E sînt funcțiile și valorile proprii ale operatorului lui Hamilton.

Din (XIV, 1—3) rezultă:

$$\overset{*}{L} = -L. \qquad \text{(XIV, 1—16)}$$

Formînd complex conjugata expresiei (XIV, 1—5):

$$L\overset{*}{\varphi}_k = \lambda_k \overset{*}{\varphi}_k, \; L\overset{*}{\varphi}_k = -\lambda_k \overset{*}{\varphi}_k, \qquad \text{(XIV, 1—17)}$$

se vede că dacă φ_k este o funcție proprie a operatorului L care corespunde la λ_k; atunci $\overset{*}{\varphi}_k$ este o funcție proprie care corespunde la $-\lambda_k$. Faptul că atît λ_k cît și $-\lambda_k$ sînt valori proprii ale operatorului L este o consecință a reversibilității dinamice din mecanica clasică.

Să dăm ecuației lui Liouville o altă formulare, cu ajutorul variabilelor unghiulare de acțiune. În acest scop să considerăm mai întîi un oscilator armonic unidimensional, al cărui hamiltonian H este:

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{k}{2} q^2, \qquad \text{(XIV, 1—18)}$$

în care constanta elastică k este legată de frecvența oscilatorului ν prin relațiile:

$$\nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{m}}, \quad 2\pi\nu = \omega, \quad \omega = \sqrt{\frac{k}{m}}. \qquad \text{(XIV, 1—19)}$$

Să introducem în locul variabilelor p, q, noi variabile J, α definite prin relațiile:

$$q = \sqrt{\frac{2J}{ma}}\,\sin\alpha, \quad p = \sqrt{2m\,\omega J}\,\cos\alpha, \qquad \text{(XIV, 1—20)}$$

α este numită *variabilă unghiulară* iar J, momentul corespunzător, *variabilă de acțiune*. În funcție de aceste noi variabile, H din (XIV, 1—18) ia forma simplă:

$$H = \omega J. \qquad \text{(XIV, 1—21)}$$

În cazul general, variabilele de acțiune se obțin prin următoarea metodă. Dacă hamiltonianul nu depinde de coordonata Q_i, ecuațiile canonice de mișcare sînt:

$$\frac{dQ_i}{dt} = \frac{\partial H}{\partial P_i}, \quad \frac{dP_i}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial Q_i} = 0. \qquad \text{(XIV, 1—22)}$$

Coordonatele Q_i sînt numite *coordonate sau variabile ciclice*. Ecuațiile (XIV, 1—22) ne arată că P_i sînt constante, iar coordonatele Q_i sînt funcții liniare de timp:

$$Q_i = \beta_i t + \gamma_i. \qquad \text{(XIV, 1—23)}$$

Pentru a efectua trasformarea de la setul inițial de variabile q_i, p_i la variabilele Q_i, P_i se introduce *funcția generatoare* $W(q_1, \ldots, q_s, P_1, \ldots, P_s)$ care depinde de vechile coordonate și de noile momente.
Se demonstrează [1] relațiile:

$$p_i = \frac{\partial W}{\partial q_i}, \quad Q_i = \frac{\partial W}{\partial P_i}, \qquad \text{(XIV, 1—24)}$$

iar hamiltonianul devine:

$$H(q_1, \ldots, q_s) = H(P_1, \ldots, P_s) = \text{const.} \qquad \text{(XIV, 1—25)}$$

Cînd gradele de libertate pot fi separate, $H = \sum_i H_i$ și totodată:

$$W = \sum_i W_i, \qquad W_i = W_i(q_i, P_i). \qquad \text{(XIV, 1—26)}$$

---

[1] Pentru detalii de calcul: Cl. SCHAEFER, „Einführung in die theoretische Physik", Berlin, 1951, p. 47.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Variabilele de acțiune sînt definite prin relațiile:

$$J_i = \frac{1}{2\pi}\oint p_i \, dq_i = \frac{1}{2\pi}\oint \frac{\partial W_i(q_i, P_i)}{\partial q_i} \, dq_i, \quad \text{(XIV, 1—27)}$$

integralele fiind efectuate pentru o perioadă întreagă de vibrație sau de rotație. Exprimînd momentele P_i în acest fel în raport cu J_i, funcția generatoare devine:

$$W = W(q_1, \ldots, q_s, J_1, \ldots, J_s), \quad \text{(XIV, 1—28)}$$

iar hamiltonianul:

$$H = H(J_1, \ldots, J_s). \quad \text{(XIV, 1—29)}$$

Coordonatele generalizate α_i conjugate cu J_i sînt numite *variabile unghiulare*; ele sînt date de ecuațiile:

$$\alpha_i = \frac{\partial W}{\partial J_i}. \quad \text{(XIV, 1—30)}$$

Din (XIV, 1—22) rezultă următoarele ecuații ale mișcării:

$$\frac{d\alpha_i}{dt} = \frac{\partial H}{\partial J_i}, \quad \frac{dJ_i}{dt} = 0; \quad \alpha_i = \omega_i t + \delta_i. \quad \text{(XIV, 1—31)}$$

Frecvențele ω_i sînt direct legate de hamiltonian:

$$\omega_i = \frac{\partial H}{\partial J_i} \quad \text{(XIV, 1—32)}$$

sau:

$$H = \sum_{i=1}^{s} \int \omega_i(J_i) \, dJ_i. \quad \text{(XIV, 1—33)}$$

Ținînd seama de (XIV, 1—3) (XIV, 1—32) operatorul lui Liouville pentru un singur grad de libertate, devine, în urma introducerii variabilei de acțiune J_i:

$$L = -i\frac{\partial H}{\partial J}\frac{\partial}{\partial \alpha} = -i\,\omega(J)\frac{\partial}{\partial \alpha}. \quad \text{(XIV, 1—34)}$$

Ecuația funcțiilor proprii este:

$$-i\omega\frac{\partial \varphi_n}{\partial \alpha} = \lambda_n \varphi_n. \quad \text{(XIV, 1—35)}$$

BCU IAȘI CENTRALĂ UNIVERSITY LIBRARY

Considerînd numai soluţii periodice:

$$\varphi_n(\alpha) = \varphi_n(\alpha + 2\pi) \qquad \text{(XIV, 1—36)}$$

sau:

$$\varphi_n = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{in\alpha}, \qquad \text{(XIV, 1—37)}$$

unde n este un întreg. Valorile proprii corespunzătoare sînt:

$$\lambda_n = n\omega. \qquad \text{(XIV, 1—38)}$$

Factorul $\frac{1}{\sqrt{2\pi}}$ a fost introdus pentru normalizare:

$$\int_0^{2\pi} \varphi_n \varphi_n \, d\alpha = 1. \qquad \text{(XIV, 1—39)}$$

Aceste rezultate pot fi uşor generalizate pentru mai multe grade de libertate. Astfel, pentru o sumă de contribuţii independente, hamiltonianul este:

$$H = \sum_{j=1}^{s} H(J_j) \qquad \text{(XIV, 1—40)}$$

Funcţiile proprii sînt produse:

$$\varphi_{\{n\}} = \left(\frac{1}{2\pi}\right)^{1/2} e^{i\sum_{j=1}^{s} n_j \alpha_j}, \qquad \text{(XIV, 1—41)}$$

iar valorile proprii sînt sume:

$$\lambda_{\{j\}} = n_1 \omega_1 + \ldots + \ldots n_s \omega_s. \qquad \text{(XIV, 1—42)}$$

Exprimată cu ajutorul variabilei unghiulare, ecuaţia lui Liouville devine:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_j \omega_j \frac{\partial \rho}{\partial \alpha_j} = 0, \qquad \text{(XIV, 1—43)}$$

iar:

$$\rho = \rho(J_1, \ldots, J_s, \ \alpha_1 - \omega_1 t, \ldots, \alpha_s - \omega_s t) \qquad \text{(XIV, 1—44)}$$

reprezintă soluţia generală.

2. PARTICULE LIBERE ŞI CU INTERACŢII

Să considerăm mai întîi o singură particulă închisă într-o mare cutie de lungime L. Hamiltonianul se reduce în acest caz la expresia simplă:

$$H = \frac{p^2}{2m}, \qquad \text{(XIV, 2—1)}$$

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

iar ecuația lui Liouville (X, 2—10) devine:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{p}{m}\frac{\partial \rho}{\partial x} = 0. \qquad \text{(XIV, 2—2)}$$

Operatorul lui Liouville corespunzător este:

$$L = -i\,\frac{p}{m}\frac{\partial}{\partial x}. \qquad \text{(XIV, 2—3)}$$

Funcțiile și valorile proprii sînt date de relația:

$$-i\frac{p}{m}\frac{\partial \varphi_k}{\partial x} = \lambda_k \varphi_k. \qquad \text{(XIV, 2—4)}$$

Ele sînt, evident, de forma:

$$e^{ikx}, \qquad \text{(XIV, 2—5)}$$

$$\lambda_k = k\,\frac{p}{m}, \qquad \text{(XIV, 2—6)}$$

în care k este un vector real a cărui valoare este determinată prin condițiile la limită. Funcțiile proprii sînt deci unde plane.

O importanță deosebită revine sistemelor dintr-o cutie cubică a cărei latură $L \to \infty$. Condițiile la limită își pierd sensul și pot fi înlocuite prin limite periodice:

$$\varphi_k(x) = \varphi_k(x + L) \qquad \text{(XIV, 2—7)}$$

sau:

$$e^{ikx} = e^{ik(x+L)}. \qquad \text{(XIV, 2—8)}$$

Se obține atunci pentru k:

$$k = \frac{2\pi}{L} n, \qquad \text{(XIV, 2—9)}$$

n fiind un vector ale cărui componente sînt numere întregi.

Deoarece hamiltonianul nu depinde de coordonate, operatorul lui Liouville conține momentul ca parametru. Atunci este mai avantajos să definim normalizarea funcțiilor proprii prin expresia:

$$\int \overset{*}{\varphi}_k \varphi_k \, dq = 1, \qquad \text{(XIV, 2—10)}$$

în locul expresiei (XIV, 1—8). Rezultă astfel următoarele funcții proprii normalizate:

$$\varphi_k = \frac{1}{L^{3/2}} e^{ikx}. \qquad \text{(XIV, 2—11)}$$

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Aceste funcţii proprii formează un set complet în spaţiul de configuraţie x(nu în spaţiul fazelor). Se poate însă reprezenta o funcţie arbitrară $f(p, x)$ ca suprapunere de funcţii proprii $\varphi_k(x)$, dar ai cărei coeficienţi sînt funcţii de momente:

$$f(p, x) = \sum_k a_k(p)\,\varphi_k(x) = \frac{1}{L^{3/2}} \sum_k a_k(p)\, e^{ik\cdot x}, \quad \text{(XIV, 2—12)}$$

unde:

$$a_k(p) = \frac{1}{L^{3/2}} \int f(p, x)\, e^{-ikx}\, dx. \quad \text{(XIV, 2—13)}$$

Aceste formule corespund dezvoltării funcţiei $f(p, x)$ în serie Fourier. Tot astfel, ecuaţia (XIV, 1—14) devine:

$$\rho(p, x, t) = \left(\frac{2\pi}{L}\right)^3 \sum_k \rho_k(p)\, e^{-ik\left(\frac{p}{m}\right)t}\, e^{ikx} =$$

(XIV, 2—14)

$$= \left(\frac{2\pi}{L}\right)^3 \sum_k \rho_k(p)\, e^{ik\left(x - \frac{p}{m}t\right)},$$

în care coeficienţii Fourier au fost înlocuiţi prin ρ_k:

$$\rho_k \approx L^{3/2}\, a_k$$

şi s-a ţinut seamă de (XIV, 2—6). Factorul 2π a fost introdus în vederea unor simplificări ulterioare de calcul. Ecuaţia (XIV, 2—14) exprimă simplul fapt că ρ este o funcţie arbitrară de p şi de $x - \frac{p}{m}$:

$$\rho(k, x, t) = \rho\left(p, x - \frac{p}{m}\right).$$

Pentru un sistem format din N particule independente, rezultatele obţinute pentru o singură particulă pot fi uşor generalizate. Hamiltonianul H este acum suma energiilor cinetice:

$$H = \sum_{j=1}^{N} \frac{p_j^2}{2m}, \quad \text{(XIV, 2—15)}$$

iar operatorul lui Liouville (XIV, 2—3) devine:

$$L = -i \sum_{j=1}^{N} \frac{p_j}{m} \frac{\partial}{\partial x_j}. \quad \text{(XIV, 2—16)}$$

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Funcţiile proprii sînt produse:

$$\varphi_{\{k\}} = \frac{1}{L^{\frac{3N}{2}}} e^{i\sum_j k_j x_j}, \qquad \text{(XIV, 2—17)}$$

în care $\{k\}$ reprezintă o prescurtare pentru $k_1, \ldots, k_N$. Tot astfel, suma valorilor proprii este:

$$\lambda_{\{k\}} = \sum_j k_j \cdot \frac{p_j}{m}. \qquad \text{(XIV, 2—18)}$$

Dezvoltarea (XIV, 2—14) devine o dezvoltare Fourier multiplă:

$$\rho(p_1, \ldots, p_N, x_1, \ldots, x_N, t) = \left(\frac{2\pi}{L}\right)^{3N} \sum_{\{k\}} \rho_{\{k\}}(\{p_k\})\, e^{i\sum_j k_j \left(x_j - \frac{p_j}{m} t\right)}. \qquad \text{(XIV, 2—19)}$$

Aceste rezultate formează punctul de plecare pentru tratarea sistemelor de particule cu interacţie.

Pentru aceste sisteme, hamiltonianul poate fi scris în forma:

$$H = H_0(J_1, \ldots, J_s) + \lambda V(J_1, \ldots, J_s, \alpha_1, \ldots, \alpha_s). \qquad \text{(XIV, 2—20)}$$

în care H_0 reprezintă suma contribuţiilor diferitelor grade de libertate, pe cînd V depinde atît de variabilele de acţiune, cît şi unghiulare. Parametrul λ este un număr care caracterizează valoarea energiei potenţiale.

La descompunerea hamiltonianului (XIV, 2—20) corespunde o descompunere similară a operatorului lui Liouville:

$$i\frac{\partial \rho}{\partial t} = (L_0 + \lambda\, \delta L)\, \rho, \qquad \text{(XIV, 2—21)}$$

unde operatorii L_0 şi δL sînt daţi de expresiile:

$$L_0 = -i \sum_j \omega_j \frac{\partial}{\partial \alpha_j}, \qquad \text{(XIV, 2—22)}$$

$$\delta L = i \sum_j \left[\frac{\partial V}{\partial \alpha_j}\frac{\partial}{\partial J_j} - \frac{\partial V}{\partial J_j}\frac{\partial}{\partial \alpha_j}\right]. \qquad \text{(XIV,2—23)}$$

Să considerăm o soluţie de forma:

$$\rho(J_1, \ldots, J_s, \alpha_1, \ldots, \alpha_s, t) = \left(\frac{1}{2\pi}\right)^{s/2} \sum_{\{n\}} \rho_{\{n\}}(J_1, \ldots, J_s, t) \times \times e^{i\sum_j n_j(\alpha_j - \omega_j t)}, \qquad \text{(XIV, 2—24)}$$

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

în care coeficienții Fourier sînt funcții de timp. Introducînd acest rezultat în (XIV, 2—21) se obține:

$$i\frac{\partial}{\partial t}\sum_{\{n\}}\rho_{\{n\}}e^{i\sum_j n_j(\alpha_j-\omega_j t)} = (L_0+\lambda\delta L)\sum_{\{n\}}\rho_{\{n\}}e^{i\sum_j n_j(\alpha_j-\omega_j t)}. \quad \text{(XIV, 2—25)}$$

Eliminînd operatorul L_0 cu ajutorul relației (XIV, 2—22) se obține expresia:

$$i\sum_{\{n\}}\frac{\partial\rho_{\{n\}}}{\partial t}e^{i\sum_j n_j(\alpha_j-\omega_j t)} = \lambda\delta L\sum_{\{n\}}\rho_{\{n\}}e^{i\sum_j(\alpha_j-\omega_j t)}. \quad \text{(XIV, 2—26)}$$

Înmulțind cu $e^{-i\sum_l n_l\alpha_l}$, integrînd în raport cu α și ținînd seamă de ortogonalitatea funcțiilor din (XIV, 2—24), rezultă:

$$i\frac{\partial}{\partial t}\rho_{\{n\}}(J_1,\ldots,J_s,t) = \lambda\sum_{\{n\}}e^{i\sum_j n_j\omega_j t}\langle\{n_j\}|\delta L|\{n'\}\rangle\times$$

$$\times e^{-i\sum_j n'_j\omega_j t}\rho_{\{n+l\}}(J_1,\ldots,J_s,t), \quad \text{(XIV, 2—27)}$$

unde:

$$\langle\{n\}|\delta L|\{n'\}\rangle = \frac{1}{(2\pi)^s}\int_0^{2\pi}\cdots\int_0^{2\pi}e^{-\sum n_j\alpha_j}\,\delta L\,e^{n'_j\alpha_j}\,d\alpha_1\ldots d\alpha_s. \quad \text{(XIV, 2—28)}$$

Ecuațiile (XIV, 2—27) sînt echivalente cu (XIV, 2—15) dar permit o descriere mai detaliată a evoluției sistemului cu timpul.

Scriind ecuația lui Liouville (XIV, 2—21) sub forma:

$$\rho = e^{-itL_0}\tilde{\rho}, \quad \text{(XIV, 2—29)}$$

se obține pentru $\tilde{\rho}$ ecuația:

$$i\frac{\partial\tilde{\rho}}{\partial t} = \lambda e^{itL_0}\delta L\,e^{-itL_0}\tilde{\rho}. \quad \text{(XIV, 2—30)}$$

Este ecuația generală a lui Liouville pentru sisteme de particule cu interacție. Dezvoltînd funcția $\tilde{\rho}$ în funcții proprii ale operatorului lui Liouville neperturbat ca în (XIV, 2—24) se obține forma (XIV, 2—27).

Operatorul e^{iL_0t} este un operator de deplasare, exprimat prin variabile unghiulare. În adevăr, ținînd seamă de (XIV, 2—22) se poate scrie:

$$e^{itL_0}f(\alpha) = e^{t\omega\frac{\partial}{\partial\alpha}}f(\alpha) = f(\alpha+\omega t). \quad \text{(XIV, 2—31)}$$

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Deci e^{itL_0} deplasează valorile variabilei α cu cantitatea ωt. Avantajul dezvoltării în funcții proprii ale operatorului L_0 decurge din faptul că operatorul e^{itL_0} este diagonal:

$$<n|e^{itL_0}|n'> = e^{in\omega t}\,\delta nn', \qquad \text{(XIV, 2—32)}$$

iar operatorul δ L este dimpotrivă, nediagonal. În limbajul din mecanica cuantică se poate spune că δL introduce tranziții de la unele valori $\{n\}$ la altele $\{n'\}$ dacă $<\{n\}\,|\,\delta L|\,\{n'\}>$ este diferit de zero. Aceste tranziții pot fi considerate schimbări de stare a sistemului cînd starea este definită prin corelațiile existente între gradele de libertate.

3. EVOLUȚIA ÎN TIMP. ECUAȚII CINETICE

Să considerăm un sistem macrofizic format din N particule care au numai grade de libertate translaționale. Să presupunem că forțele intermoleculare se exercită între perechi, conform ecuației (XII, 1—7). Integrînd în ambii membri ai ecuației (X, 2—9), în raport cu coordonatele $r_{n+1}, \ldots, r_N, p_{n+1}, \ldots, p_N$, ținînd seamă de semnificarea parantezei lui Poisson și de ecuația (XII, 1—5) rezultă:

$$\left\{\frac{\partial}{\partial t} + \sum_{i=1}^{n}\left[\frac{p_i}{m}\frac{\partial}{\partial r_i} + \left(X_i + \sum_{j\neq 1}^{n} F_{ij}\right)\frac{\partial}{\partial p_i}\right]\right\} f^{(n)}(r_1, \ldots, r_n, p_1, \ldots, p_n) =$$

$$= -\sum_{i=1}^{n}\iint F_{i,n+1}\frac{\partial}{\partial p_i} f^{(n+1)}(r_{n+1}, \ldots, r_N, p_{n+1}, \ldots, p_N) \times$$

$$\times \mathrm{d}r_{n+1}, \ldots, \mathrm{d}r_N, \mathrm{d}p_{n+1}, \ldots, \mathrm{d}p_N, \qquad \text{(XIV, 3—1)}$$

unde X_i este forța externă care acționează asupra particulei i iar F_{ij} este forța exercitată de j asupra particulei i. Este ecuația integro-diferențială a lui Bogoliubov[1], Born și Green[2], Kirkwood[3], Yvon[4] (B.B.G.K.Y.). Ea leagă dependența de timp a funcției de distribuție $f^{(n)}$ a n particule, cu funcția $f^{(n+1)}$ privind $(n+1)$ particule. Dînd lui n valorile întregi $n = 1, 2, \ldots, N-1$ se obține întregul set de ecuații. Cazul cel mai important este cînd $n = 1$. Se obține ecuația:

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \frac{p_1}{m}\frac{\partial}{\partial r_1} + X_1\frac{\partial}{\partial p_1}\right) f^{(1)}(r_1, p_1, t) = -$$

$$-\iint F_{12}\frac{\partial}{\partial p_1} f^{(2)}(r_1, r_2, p_1, p_2, t)\,\mathrm{d}r_2\,\mathrm{d}p_2, \qquad \text{(XIV, 3—2)}$$

---

[1] N. N. Bogoliubov, *J. Phys. (URSS)*, **10**, 265 (1946).
[2] M. Born, H. S. Green, „A. General Theory of Liquids", London, 1946.
[3] J. G. Kirkwood, *J. Chem. Phys.*, **13**, 300 (1935).
[4] J. Yvon, „Actualités scientifiques et industrieles", Paris, 1935.

în care $f^{(1)}(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{p}, t)\, \mathrm{d}\boldsymbol{r}\, \mathrm{d}\boldsymbol{p}$ reprezintă probabilitatea ca o particulă din sistem să se afle în elementul de volum $\mathrm{d}\boldsymbol{r}\, \mathrm{d}\boldsymbol{p}$ din spațiul fazelor, iar $f^{(2)}(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}', \boldsymbol{p}, \boldsymbol{p}', t)\, \mathrm{d}\boldsymbol{r}\, \mathrm{d}\boldsymbol{p}\, \mathrm{d}\boldsymbol{r}'\, \mathrm{d}\boldsymbol{p}'$, probabilitatea ca o particulă să se găsească în elementul de volum $\mathrm{d}\boldsymbol{r}\, \mathrm{d}\boldsymbol{p}$, simultan cu o altă particulă din $\mathrm{d}\boldsymbol{r}'\, \mathrm{d}\boldsymbol{p}'$.

S-au propus mai multe căi pentru tratarea expresiei din dreapta ecuației (XIV, 3—2) în vederea înlocuirii funcției $f^{(2)}$ prin funcții $f^{(1)}$. Făcînd înlocuirea:

$$f^{(2)}(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{p}, \boldsymbol{r}', \boldsymbol{p}', t) = f^{(1)}(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{p}, t)\, f^{(1)}(\boldsymbol{r}', \boldsymbol{p}', t), \qquad \text{(XIV, 3—3)}$$

în dreapta ecuației (XIV, 3—2), se obține ecuația lui Vlasov[1]:

$$\left[\frac{\partial}{\partial t} + \frac{\boldsymbol{p}}{m}\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{r}} + (X(\boldsymbol{r}, t) + <F(\boldsymbol{r}, t)>)\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{p}}\right] f^{(1)}(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{p}, t) = 0, \qquad \text{(XIV, 3—4)}$$

în care:

$$<F(\boldsymbol{r}, t)> = \iint F(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}')\, f^{(1)}(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{p}, t)\, \mathrm{d}\boldsymbol{r}'\, \mathrm{d}\boldsymbol{p}' \qquad \text{(XIV, 3—5)}$$

este forța medie care acționează asupra moleculei din punctul $\boldsymbol{r}$ în momentul t, datorită celorlalte particule din sistem. Ecuația lui Vlasov își găsește aplicarea la gaze rarefiate și în fizica plasmei.

Plecînd de asemenea de la ecuația (XIV, 3—2) se poate da ecuației lui Boltzmann (IV 1—35), dedusă cinetic, o fundamentare statistică. În acest scop, vom face mai întîi înlocuirea:

$$F_{12} = \frac{\mathrm{d}\boldsymbol{p}_i}{\mathrm{d}t}. \qquad \text{(XIV, 3—6)}$$

Atunci ecuația (XIV, 3—2) devine:

$$\frac{\partial f^{(1)}}{\partial t} + \frac{\boldsymbol{p}_1}{m}\frac{\partial f^{(1)}}{\partial \boldsymbol{r}} + \boldsymbol{X}_1 \frac{\partial f^{(1)}}{\partial \boldsymbol{p}_1} = -\iint \frac{\partial \boldsymbol{p}_j}{\partial t} \cdot \frac{\partial f^{(2)}}{\partial \boldsymbol{p}_j}\, \mathrm{d}\boldsymbol{r}_2\, \mathrm{d}\boldsymbol{p}_2, \qquad \text{(XIV, 3—7)}$$

unde j poate lua valorile 1 sau 2.

Să formăm acum media temporară a funcțiilor $f^{(1)}$ și $f^{(2)}$ din această din urmă ecuație, conform definiției:

$$\bar{f}^{(1)}(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{p}_1, t) = \frac{1}{\tau}\int_0^{\tau} f^{(2)}(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{p}_1, t + \mathrm{d}s)\, \mathrm{d}s. \qquad \text{(XIV, 3—8)}$$

---

[1] A. A. Vlasov, „Many Particle Theory and its Applications to Plasmas", New York, 1964.

Partea stîngă a ecuației (XIV, 3—7) se transformă imediat în expresia care conține funcția $\bar{f}^{(1)}$:

$$\frac{\partial \bar{f}^{(1)}}{\partial t} + \frac{\boldsymbol{p}_1}{m}\frac{\partial \bar{f}^{(1)}}{\partial \boldsymbol{r}_1} + \boldsymbol{X}_1 \frac{\partial \bar{f}^{(1)}}{\partial \boldsymbol{p}_1}. \qquad \text{(XIV, 3—9)}$$

Partea dreaptă a ecuației devine:

$$-\frac{1}{\tau}\int_0^\tau \iint \frac{\mathrm{d}\boldsymbol{p}_j}{\mathrm{d}t}\cdot\frac{\partial f^{(2)}}{\partial \boldsymbol{p}_j}\,\mathrm{d}\boldsymbol{r}_2\,\mathrm{d}\boldsymbol{p}_2\,\mathrm{d}s = -\frac{1}{\tau}\iint [f^{(2)}(\tau) - f^{(2)}(0)]\,\mathrm{d}\boldsymbol{r}_2\,\mathrm{d}\boldsymbol{p}_2 =$$

$$= \frac{1}{\tau}\iint [f^{(2)}(t) - f^{(2)}(t+\tau)]\,\mathrm{d}\boldsymbol{r}_2\,\mathrm{d}\boldsymbol{p}_2 =$$

$$= \frac{1}{\tau}\iint [f^{(2)}(t-\tau) - f^{(2)}(t)]\,\mathrm{d}\boldsymbol{r}_2\,\mathrm{d}\boldsymbol{p}_2. \qquad \text{(XIV, 3—10)}$$

Deci:

$$\frac{\partial \bar{f}^{(1)}}{\partial t} + \frac{\boldsymbol{p}_1}{m}\frac{\partial \bar{f}^{(1)}}{\partial \boldsymbol{r}_1} + \boldsymbol{X}_1\frac{\partial \bar{f}^{(1)}}{\partial \boldsymbol{p}_1} = \frac{1}{\tau}\iint [f^{(2)}(t-\tau) - f^{(2)}(t)]\,\mathrm{d}\boldsymbol{r}_2\mathrm{d}\boldsymbol{p}_2. \qquad \text{(XIV, 3—11)}$$

Introducînd simplificarea (XIV, 3—3) și utilizînd notațiile:

$$\bar{f}^{(1)}(\boldsymbol{r},\ \boldsymbol{p},\ t-\tau) = f_1^{(1)}(t-\tau),$$
$$\bar{f}^{(1)}(\boldsymbol{r}',\ \boldsymbol{p}',\ t-\tau) = f_2^{(1)}(t-\tau), \qquad \text{(XIV, 3—12)}$$

ecuația precedentă devine:

$$\frac{\partial \bar{f}^{(1)}}{\partial t} + \frac{\boldsymbol{p}_1}{m}\frac{\partial \bar{f}^{(1)}}{\partial \boldsymbol{r}_1} + \boldsymbol{X}_1\frac{\partial \bar{f}^{(1)}}{\partial \boldsymbol{p}_1} = \qquad \text{(XIV, 3—13)}$$

$$= \frac{1}{\tau}\iint [\bar{f}_1^{(1)}(t-\tau)\bar{f}_2^{(1)}(t-\tau) - \bar{f}_1^{(1)}(t)\bar{f}_2^{(1)}(t)]\mathrm{d}\boldsymbol{r}_1\mathrm{d}\boldsymbol{p}_1$$

Se poate arăta[1] că expresiile:

$$\bar{f}^{(1)}(t-\tau)f_2^{(1)}(t-\tau) - \bar{f}_1^{(1)}(t)\bar{f}_2^{(1)}(t), \qquad \text{(XIV, 3—14)}$$
$$f(\boldsymbol{r}',\ \boldsymbol{p}')\,f(\boldsymbol{r}_1,\ \boldsymbol{p}_1) - f(\boldsymbol{r},\ \boldsymbol{p})\,f(\boldsymbol{r}_1,\ \boldsymbol{p}_1)$$

---

[1] G. H. A. Cole, „The Statistical Theory of Clasical Simple Dense Fluids", London, New York, Toronto, Sydney, Paris, Braunschweig, 1967, p. 173.

BCU IAȘI - CENTRALA UNIVERSITY LIBRARY

sînt echivalente. Pe de altă parte funcţia cinetică de distribuţie $f(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{p}, t)$ este :

$$f(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{p}, t) = \frac{1}{\tau}\int f^{(1)}(\boldsymbol{p}, \boldsymbol{r}, t+s)\mathrm{d}s = \bar{f}^{(1)}(t). \quad \text{(XIV, 3—15)}$$

Prin ecuaţiile (IV, 1—1) — (IV,1—16) s-a arătat cum se poate trece de la $\mathrm{d}\boldsymbol{r}_1\,\mathrm{d}\boldsymbol{p}_1$ la produsul $g_{ij}b\;\mathrm{d}b\;\mathrm{d}\varphi\;\mathrm{d}\boldsymbol{p}_1$:

$$\int \mathrm{d}\boldsymbol{r}_1 = \int_0^\beta b\,\mathrm{d}b\int_0^{2\pi}\mathrm{d}\varphi. \quad \text{(XIV, 3—16)}$$

Operînd aceste înlocuiri în (XIV, 3—13) se obţine ecuaţia :

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\boldsymbol{p}}{m}\frac{\partial f}{\partial \boldsymbol{r}} + \boldsymbol{X}\frac{\partial f}{\partial \boldsymbol{p}} = \iiint [f(r', p')f(r_1', p_1') - f(p, r)f(p_1 r_1)]gb\,\mathrm{d}b\,\mathrm{d}\varphi\mathrm{d}\boldsymbol{p}_1, \quad \text{(XIV, 3—17)}$$

care formează una din expresiile ecuaţiei lui Boltzmann.

Ecuaţia lui Boltzmann a fost dedusă presupunînd că mişcarea unei particule poate fi studiată independent de mişcarea celorlalte particule din fluid. Totodată, ecuaţia implică existenţa ciocnirilor binare şi nu poate fi aplicată la ciocniri de ordin superior. În urma acestor ipoteze restrictive, valabilitatea ecuaţiei lui Boltzmann se limitează la gaze rarefiate, în care interacţiile dintre particule se reduc la ciocniri elastice binare. În fluide dense, mişcarea unei particule, izolată de celelalte particule, nu corespunde realităţii : fiecare particulă se găseşte în interacţie cu vecinele sale şi conceptul de „ciocniri directe" îşi pierde sensul.

O tratare acceptabilă a fenomenelor de neechilibru în fluide dense trebuie deci să se bazeze numai pe dinamica particulelor şi pe implicarea ecuaţiei lui Liouville. Vom considera mai întîi posibilitatea deducerii unei ecuaţii de distribuţie a particulelor singulare între care se exercită forţe durabile în timp, diferite de cele dezvoltate la simplele ciocniri binare, presupuse la deducerea ecuaţiei lui Boltzmann. Punctul de plecare îl formează funcţia de distribuţie a N particule, $f^{(N)}$ de ordinul N căreia aplicîndu-i ecuaţia lui Liouville se obţine expresia :

$$\frac{\partial f^{(N)}}{\partial t} + \sum_{j=1}^{N}\left(\frac{\boldsymbol{p}_j}{m}\cdot\frac{\partial f^{(N)}}{\partial \boldsymbol{r}_j} + \boldsymbol{X}_j\frac{\partial f^{(N)}}{\partial \boldsymbol{p}_j}\right) = -\sum_{j=1}^{N}\boldsymbol{F}_j\frac{\partial f^{(N)}}{\partial \boldsymbol{p}_j}, \quad \text{(XIV, 3—18)}$$

în care $\boldsymbol{F}_j$ este rezultanta forţelor care acţionează asupra moleculei j, datorate celorlalte molecule, iar $\boldsymbol{X}_j$ forţa exterioară exercitată asupra aceleiaşi molecule j. Integrînd în raport cu toate particulele, cu excepţia uneia, implicată în distribuţia necunoscută de particule singulare, se ajunge la expresia :

$$\frac{\partial f^{(1)}}{\partial t} + \frac{\boldsymbol{p}_1}{m}\frac{\partial f^{(1)}}{\partial \boldsymbol{r}_1} + \boldsymbol{X}_1\frac{\partial f^{(1)}}{\partial \boldsymbol{p}_1} = -\iint\sum_{j=1}^{N}\boldsymbol{F}_j\frac{\partial f^{(N)}}{\partial \boldsymbol{p}_j}\mathrm{d}\boldsymbol{r}_2,\ldots,\mathrm{d}\boldsymbol{r}_N,\mathrm{d}\boldsymbol{p}_2,\ldots,\mathrm{d}\boldsymbol{p}_N. \quad \text{(XIV, 3—19)}$$

De aici înainte calea se deosebește de cea urmată la deducerea ecuației lui Boltzmann. În expresia din dreapta ecuației (XIV, 3—19) trebuie să se țină seamă explicit de interacția permanentă dintre o particulă și vecinele sale. Ținînd seama de (XIV, 3—6) această expresie devine :

$$-\iint \sum_{j=1}^{N} \left(\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{p}_j}{\mathrm{d}t} \frac{\partial f^{(N)}}{\partial \boldsymbol{p}_j} \right) \mathrm{d}\boldsymbol{r}_2, \ldots, \mathrm{d}\boldsymbol{r}_N, \mathrm{d}\boldsymbol{p}_2, \ldots, \mathrm{d}\boldsymbol{p}_N. \quad \text{(XIV, 3—20)}$$

La mediere în raport cu timpul, partea stîngă a ecuației (XIV, 3—19) rămîne identică cu (XIV, 3—9). Mediind și partea sa dreaptă, se poate scrie :

$$-\frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} \iint \sum_{j=1}^{N} \frac{\mathrm{d}\boldsymbol{p}_j}{\mathrm{d}t} \cdot \frac{\partial f^{(N)}}{\partial \boldsymbol{p}_j} \mathrm{d}\boldsymbol{r}_2, \ldots, \mathrm{d}\boldsymbol{r}_N, \mathrm{d}\boldsymbol{p}_2, \ldots, \mathrm{d}\boldsymbol{p}_N, \quad \text{(XIV, 3—21)}$$

în care valoarea timpului τ este nedeterminată. Ea nu poate fi deci prea mică (ca în ciocniri) nici prea mare. Se poate arăta[1] că însumarea din dreapta include efectiv numai particulele 1 și 2. Dacă $\Delta \boldsymbol{p}_1$ și $\Delta \boldsymbol{r}_1$ reprezintă creșterile medii ale momentului și vectorului de poziție al particulei 1, în intervalul de timp τ, ecuația precedentă devine :

$$\frac{1}{\tau} \iint [f^{(N)}(\boldsymbol{p}_1 - \Delta \boldsymbol{p}_1, \boldsymbol{r}_1 - \Delta \boldsymbol{r}_1) - f^{(N)}(\boldsymbol{p}_1, \boldsymbol{r}_1)] \, \mathrm{d}\boldsymbol{r}_2, \ldots, \mathrm{d}\boldsymbol{r}_N \, \mathrm{d}\boldsymbol{p}_2, \ldots, \mathrm{d}\boldsymbol{p}_N. \quad \text{(XIV, 3—22)}$$

Egalînd (XIV, 3—9) cu (XIV, 3—22) și neglijînd forța exterioară (punînd $X_1 = 0$), se obține ecuația integro-diferențială :

$$\frac{\partial \bar{f}^{(1)}}{\partial t} + \frac{\boldsymbol{p}_1}{m} \frac{\partial \bar{f}_1}{\partial \boldsymbol{r}_1} = \frac{1}{\tau} \iint [\bar{f}^{(N)}(\boldsymbol{p}_1 - \Delta \boldsymbol{p}_1, \boldsymbol{r}_1 - \Delta \boldsymbol{r}_1) - \bar{f}^{(N)}(\boldsymbol{p}_1, \boldsymbol{r}_1)] \, \mathrm{d}\boldsymbol{r}_2, \ldots,$$
$$\ldots, \mathrm{d}\boldsymbol{r}_N \mathrm{d}\boldsymbol{p}_2, \ldots, \mathrm{d}\boldsymbol{p}_N. \quad \text{(XIV, 3—23)}$$

Acest rezultat este echivalent cu (XIV, 3—11).

Integrarea ecuației (XIV, 3—23) este dificilă și depășește cadrul acestei lucrări. De aceea, renunțînd la desfășurarea calculelor[2], vom reda numai rezultatul integrării :

$$\frac{\partial \bar{f}^{(1)}}{\partial t} + \frac{\boldsymbol{p}_1}{m} \frac{\partial \bar{f}^{(1)}}{\partial \boldsymbol{r}_1} = \frac{1}{\tau} \left[-\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{p}_1} (\bar{f}^{(1)} \langle \Delta \boldsymbol{p}_1 \rangle) + \frac{1}{6} \frac{\partial^2}{\partial \boldsymbol{p}_1^2} (\bar{f}^{(1)} \langle \Delta \boldsymbol{p}_1 \Delta \boldsymbol{p}_1 \rangle) \right]. \quad \text{(XIV, 3—24)}$$

---

[1] G. H. A. Cole, op. cit., p. 190.
[2] Pentru desfășurarea calculelor : G. H. A. Cole, op. cit., p. 191—194.

BCU ASSOCIATIAL UNIVERSITARIA LIBRARY

Este ecuația lui Fokker-Planck în forma sa generală. Expresiile din parantezele $\langle\ \rangle$ au următoarea semnificare:

$$\langle \Delta p_1 \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \Delta p_1 W_1(\Delta p_1)\, \mathrm{d}(\Delta p_1), \qquad \text{(XIV, 3—25)}$$

$$\langle \Delta p_1 \cdot \Delta p_1 \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} (\Delta p_1 \cdot \Delta p_1) W(\Delta p_1)\, \mathrm{d}(\Delta p_1), \qquad \text{(XIV, 3—26)}$$

W_1 fiind probabilitatea de tranziție. Atît $<\Delta p_1>$ cît și $<\Delta p^2_1>$ sînt proporționale cu τ, iar $<\Delta p_1 . \Delta p_1>$ este proporțională cu τ^2.

Pentru distribuția de particule singulare, ecuația Fokker-Planck ia forma mai simplă:

$$\frac{\partial \bar{f}^{(1)}}{\partial t} + \frac{\boldsymbol{p}_1}{m} \frac{\partial \bar{f}^{(1)}}{\partial \boldsymbol{r}_1} = \beta^{(1)} \left[\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{p}_1} (\bar{f}^{(1)} \boldsymbol{p}_1) + mkT \frac{\partial^2 \bar{f}^{(1)}}{\partial \boldsymbol{p}_1^2} \right], \qquad \text{(XIV, 3—27)}$$

în care:

$$\beta^{(1)} = \frac{1}{3mkT} \int_0^{\infty} \langle F_1(t) \cdot F_1(t+s) \rangle_{N-1}\, \mathrm{d}s, \qquad \text{(XIV, 3—28)}$$

F_1 este forța totală exercitată asupra particulei 1 din partea celorlalte molecule. Medierea de sub semnul sumă trebuie luată pentru o distribuție de echilibru a celor $(N-1)$ particule, în afară de particula considerată 1. Ecuația (XIV, 3—27) este aplicabilă la plasma de densitate mică în care forțele coulombiene dintre particule predomină față de ciocniri. În caz că plasma este controlată cu ajutorul unui cîmp magnetic, se adaugă, în stînga ecuației (XIV, 3—27), termenul $\boldsymbol{X}_1 \frac{\partial \bar{f}^{(1)}}{\partial \boldsymbol{p}_1}$.

Pentru perechi de particule, ecuația lui Fokker-Planck este încă mai complicată[1]:

$$\begin{aligned}
&\frac{\partial \bar{f}^{(2)}}{\partial t} + \frac{1}{2m} \left(\boldsymbol{P} \cdot \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{R}} + \boldsymbol{\Pi} \frac{\partial}{\partial \xi} \right) \bar{f}^{(2)} + \left(\langle \varphi \rangle \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{\Pi}} \right) \bar{f}^{(2)} = \\
&= \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{P}} \left\{ \beta^{(2)}_{\bar{\mathcal{F}}\bar{\mathcal{F}}} \left[\boldsymbol{P} + \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{P}} \left(2mkT \beta^{(2)}_{\bar{\mathcal{F}}\bar{\mathcal{F}}} \right) \right] \bar{f}^{(2)} \right\} + \\
&+ \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{P}} \left\{ \beta^{(2)}_{\bar{\mathcal{F}}\Phi} \left[\boldsymbol{\Pi} + \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{\Pi}} \left(2mkT\, \beta^{(2)}_{\bar{\mathcal{F}}\Phi} \right) \right] f^{(2)} \right\} + \\
&+ \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{\Pi}} \left\{ \rho^{(2)}_{\Phi\Phi} \left[\boldsymbol{\Pi} + \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{\Pi}} \left(2mkT\, \beta^{(2)}_{\Phi\Phi} \right) \right] \bar{f}^{(2)} \right\} + \\
&+ \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{\Pi}} \left\{ \beta^{(2)}_{\Phi\bar{\mathcal{F}}} \left[\boldsymbol{\Pi} + \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{P}} \left(2mkT\, \beta^{(2)}_{\Phi\bar{\mathcal{F}}} \right) \right] \bar{f}^{(2)} \right\}
\end{aligned} \qquad \text{(XIV, 3—29)}$$

[1] G. H. A. Cole, op. cit., p. 204.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Mărimilor care figurează în ecuaţie le revin semnificările :

$$2\boldsymbol{R} = \boldsymbol{r}_2 + \boldsymbol{r}_1,\ 2\xi = \boldsymbol{r}_2 - \boldsymbol{r}_1,\ \ 2\overline{\mathcal{F}} = \boldsymbol{F}_2 + \boldsymbol{F}_1,\ \ 2\Phi = \boldsymbol{F}_2 - \boldsymbol{F}_1, \qquad \text{(XIV, 3—30)}$$

$$\boldsymbol{P} = \boldsymbol{p}_2 + \boldsymbol{p}_1,\ \ \Pi = \boldsymbol{p}_2 - \boldsymbol{p}_1,$$

$$\beta_{ij}^{(2)} = \frac{2}{mkT}\int_0^\tau \langle Q_i(t+1)\ Q_j(t)\rangle_{N-2}\ \mathrm{d}s, \qquad \text{(XIV, 3—31)}$$

Q_i putînd fi $\overline{\mathcal{F}}$ sau Φ. Integrala de fază în (XIV, 3—31) se efectuează pentru $N-2$ particule, altele decît cele ce formează perechea considerată.

Din (XIV, 3—29) se poate deduce ecuaţia :

$$\frac{\partial n^{(2)}}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{R}} \cdot \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{R}}\left(\frac{kT}{2m\gamma}\, n^{(2)}\right) + \frac{\partial}{\partial \xi}\left[\frac{\partial}{\partial \xi}\left(\frac{kT}{2m\gamma}\, n^{(2)}\right) - \frac{\langle \Phi \rangle}{m\gamma}\right] = 0. \qquad \text{(XIV, 3—32)}$$

Este ecuaţia lui Smoluchowski, în care :

$$n^{(2)}(\boldsymbol{r}, t) = \iint f^{(2)}(\boldsymbol{p}, \boldsymbol{r}, t)\, \mathrm{d}\boldsymbol{P}\, \mathrm{d}\Pi, \qquad \text{(XIV, 3—33)}$$

$$\gamma = \frac{1}{3mkT}\int_0^\tau \langle \mathbf{F}_2(t) \cdot \mathbf{F}_2(t+s)\rangle\, \mathrm{d}s. \qquad \text{(XIV, 3—34)}$$

Expresia de sub integrală reprezintă forţa medie care acţionează asupra particulelor 1 şi 2, provenită de la celelalte $(N-2)$ particule. Distribuţia perechilor $n^{(2)}(t)$ este legată de $g^{(2)}$ prin relaţia :

$$n^{(2)}(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2, t) = g^{(2)}(\xi)(1 + w), \qquad \text{(XIV, 3—35)}$$

în care, pentru abateri mici de la echilibre, w este un mic termen corectiv. Valoarea sa se obţine introducînd expresia (XIV, 3—35) în ecuaţia lui Smoluchowski (XIV, 3—32) şi rezolvînd ecuaţia obţinută în raport cu w, ţinînd seamă de condiţiile la limită corespunzătoare.

4. DESPRE IREVERSIBILITATE

În termodinamică, evoluţia unui sistem macrofizic spre echilibru este caracterizată prin creşterea entropiei care ajunge la valoarea sa maximă odată cu atingerea echilibrului. Semnificarea statistică a entropiei este dată de ecuaţia lui Boltzmann (V, 3—14) sau de ecuaţiile (VII, 1—6), (X, 3—16). Toate aceste expresii sînt valabile pentru stări de echilibru. În condiţii de neechilibru valoarea medie macrofizică se poate obţine formînd media de ansamblu a ecuaţiei (X, 3—16). Gibbs a arătat că, la ace-

eaşi energie internă, sistemele de neechilibru au entropie mai mică decît sistemele în echilibru.

Formula de calcul propusă:

$$S = -k \iint f^{(N)}(r, p, t) \ln f^{(N)}(r, p, t)\, dr\, dp, \quad \text{(XIV, 4—1)}$$

deşi oglindeşte corect variaţia entropiei cu înaintarea sistemelor spre echilibru, nu poate da valoarea entropiei fizice.

Situaţia poate fi descrisă mai simplu în spaţiul γ, reamintind că potrivit ecuaţiei (X, 2—14), oricare volum elementar, care conţine un număr determinat de puncte din spaţiul fazelor, rămîne constant în timp ce sistemul evoluează, putînd să-şi schimbe însă forma. Deoarece numărul de puncte din volumele elementare contingente rămîne constant, schimbarea *formei* volumelor elementare contingente este *singura* variabilă care oglindeşte transformarea distribuţiei iniţiale neuniformă de puncte din fază, într-o distribuţie uniformă de echilibru. Deplasarea unui sistem spre echilibru este reprezentată, astfel, printr-un proces de amestecare în care un mare mozaic microfizic de volume elementare care conţin puncte în număr diferit din spaţiul fazelor, se schimbă cu timpul într-un mozaic tot mai fin, pentru a da, la echilibru, imaginea unei distribuţii uniforme de puncte.

Experienţa arată că un sistem macrofizic care nu se află în echilibru, evoluează ireversibil spre starea de echilibru, dacă asupra sa nu se exercită acţiuni exterioare de constrîngere. Neuniformităţile din sînul materiei tind în mod natural să dispară, iar pentru menţinerea acestora sînt necesare intervenţii din afară. Evoluţia spre echilibru nu este instantanee ci se desfăşoară în timp — timpul de relaxare — în care sistemul ajunge în condiţii proprii echilibrului.

Din punct de vedere macrofizic, procesele de eliminare a neuniformităţilor din sistemele materiale sînt reprezentate prin fenomenele de transport: difuzia, viscozitatea, conductibilitatea termică. Aşa cum s-a arătat în capitolele III şi IV, fenomenele de transport sînt condiţionate de existenţa unor gradiente de concentraţie (pentru difuzie), de viteză (pentru viscozitate), de temperatură (pentru conductibilitatea termică).

Forţele intermoleculare joacă un rol important în desfăşurarea fenomenelor de transport. În gazele diluate se instituie, pentru stări de neechilibru, o dezordine pronunţată între particule ca urmare a slabelor interacţii dintre ele. Dezordinea creşte cu timpul, pentru ca la echilibru ea să devină totală, constituind haosul molecular. În fluidele dense, între ale căror particule se exercită forţe, se instituie o ordine spaţială, caracterizată printr-o funcţie de distribuţie a perechilor de particule. Diferenţa dintre distribuţia de echilibru şi neechilibru este în general redusă dar suficientă pentru caracterizarea situaţiilor de neechilibru şi fenomenelor de transport.

Funcţia de distribuţie $f^{(N)}$, care descrie evoluţia sistemelor fizice în timp, este o soluţie a ecuaţiei lui Liouville dependentă de timp (XIV, 1—2) care pentru particule cu interacţie ia forma (XIV, 2—21). Determinarea soluţiilor ecuaţiei lui Liouville constituie principalul obiect al mecanicii statistice de neechilibru.

În mersul spre echilibru, structurile macrofizice ale sistemelor devin, cu timpul, tot mai puţin complexe, neuniformităţile iniţiale dispar pentru

a face loc uniformității caracteristice echilibrului. Acest proces de nivelare, caracteristic ireversibilității, este mijlocit de interacțiile dintre particule. Într-un fel, starea de echilibru apare ca stare de degenerare finală a unui sistem inițial în neechilibru. Neuniformitățile inițiale se pierd treptat și la echilibru, dispar.

Existența proceselor ireversibile crecază următoarea situație paradoxală. Astfel, ecuațiile din mecanică duc la o descriere strict reversibilă a sistemelor macrofizice, pe cînd experiența dovedește că ele au o comportare ireversibilă în cele mai multe cazuri. Sîntem deci confruntați cu faptul că pentru particule constituente ale unui sistem este valabilă o descriere reversibilă în timp, iar sistemul macrofizic se comportă ireversibil. Situația este datorată utilizării funcțiilor de distribuție reduse, a unei descrieri incomplete a sistemelor. În adevăr, se poate arăta că entropia $S^{(N)}$ a unui sistem format din N particule, devine o constantă a mișcării, dacă se cunoaște funcția de distribuție de ordinul N, $f^{(N)}$. În acest scop să diferențiem, în raport cu timpul ecuația (XIV, 4—1):

$$\frac{\mathrm{d}S^{(N)}}{\mathrm{d}t} = -k\int \frac{\partial f^{(N)}}{\partial t}(\ln f^{(N)} + 1)\,\mathrm{d}\boldsymbol{r}\,\mathrm{d}\boldsymbol{p}. \qquad \text{(XIV, 4—2)}$$

Ținînd seama de (X, 2—9), se obține:

$$\int \frac{\partial f^{(N)}}{\partial t} \ln f^{(N)}\,\mathrm{d}\boldsymbol{r}\,\mathrm{d}\boldsymbol{p} = -\int [\mathrm{H}, f^{(N)}] \ln f^{(N)}\,\mathrm{d}\boldsymbol{r}\,\mathrm{d}\boldsymbol{p} =$$

$$= \int f^{(N)}[\mathrm{H}, \ln f^{(N)}]\,\mathrm{d}\boldsymbol{r}\,\mathrm{d}\boldsymbol{p} = \int [\mathrm{H}, f^{(N)}]\,\mathrm{d}\boldsymbol{r}\,\mathrm{d}\boldsymbol{p} = -\int \frac{\partial f^{(N)}}{\partial t}\,\mathrm{d}\boldsymbol{r}\,\mathrm{d}\boldsymbol{p}. \qquad \text{(XIV, 4—3)}$$

Pentru a obține ultimul termen din ecuație este necesară integrarea prin părți și anularea termenului care conține suprafața deoarece $f^{(N)}$ se anulează la limitele regiunii accesibile din spațiul fazelor. Din (XIV, 4—3) și (XIV, 4—2) rezultă:

$$\frac{\mathrm{d}S^{(N)}}{\mathrm{d}t} = 0. \qquad \text{(XIV, 4—4)}$$

Entropia este constantă a mișcării care nu mai crește odată cu desfășurarea proceselor.

Ireversibilitatea unui proces este o funcție de nivelul descrierii pe care-l implică specificarea procesului. Astfel, procese macrofizice, cum este fluxul calorific, cer numai o descriere grobă și sînt ireversibile, pe cînd procese care au loc la nivel aproape microfizic, cum este difuzia particulelor coloidale, cer o descriere mai detaliată și prezintă trăsături atît reversibile cît și ireversibile[1].

---

[1] O prezentare riguroasă și multilaterală a ireversibilității se găsește în cartea lui S. A. Rice și P. Gray, citată mai înainte p. 170 și următoare.

Cel mai direct criteriu al ireversibilității este dacă un sistem se reîntoarce într-o stare inițială dată și după cît timp. Noțiunea de *stare* are semnificare atît macrofizică cît și microfizică. În cele ce urmează vom considera tema din ambele puncte de vedere.

Poincaré[1] a dat o bază formală paradoxului schițat mai înainte, enunțînd următoarea teoremă: Într-un sistem de particule materiale cu interacție, în care forța care acționează asupra fiecărei particule depinde numai de coordonatele spațiale, o stare inițială, reprezentată printr-un punct în spațiul fazelor, *revine* cu orice grad de exactitate dorim, de un număr infinit de ori, cu condiția ca sistemul să rămînă în aceeași parte finită din spațiul fazelor. Traiectoriile care reprezintă sistemul de N puncte, conținute într-un volum finit din spațiul γ au, după Poincaré, o structură periodică. Timpul de recurență este denumit *perioadă Poincaré* τ_P iar întregul proces repetitiv, *ciclu Poincaré*. Valoarea exactă a perioadei τ_P pentru un sistem de particule depinde de aproximația cerută la repetarea stării inițiale: cu cît aceasta este mai severă, cu atît τ_P este mai mare.

Trecînd peste demonstrația teoremei[2] să redăm rezultatele încercării lui Boltzmann de a determina timpul de recurență (perioada de timp a unui ciclu) într-un sistem format dintr-un cm^3 de gaz în care se află 10^{18} particule, avînd toate aceeași viteză de 500 m/s, într-o distribuție nemaxweliană. Se admite că starea inițială revine dacă pozițiile particulelor din volumul de gaz se găsesc aproape de pozițiile inițiale, cu abateri de pînă la 10% din distanța medie care le separă iar vitezele lor concordă cu vitezele inițiale de pînă la 1 m/s. Se obține un timp de recurență egal cu 10^{19} s, cu mult mai mare decît vîrsta universului, aproximată la 10^{17} s, cu peste 10^{18} ordine de mărime. Starea inițială, caracterizată prin particule de aceeași viteză dispare deci și nu mai revine niciodată. Deplasarea de la starea inițială este strict ireversibilă în limita posibilităților experimentale deși matematic nu este ireversibilă. Astfel ireversibilitatea macrofizică nu este în contradicție cu reversibilitatea dinamicii particulelor din sistem.

---

[1] H. POINCARÉ, *Rev. Gen. des Sci.*, 1894, 516.
[2] Demonstrație : S. A. RICE, P. GRAY, op. cit., p. 197.

Secțiunea a III-a

GAZE REALE

În capitolele I—IV au fost descrise proprietățile și legile *gazelor perfecte* (sau ideale) precum și teoriile cinetico-moleculare care le explică. S-a văzut că denumirea de gaz perfect se aplică la gaze supuse la presiuni mici, în care materia se află în stare de rarefiere înaintată. În numeroase procese tehnologice și cercetări de laborator se operează însă cu gaze la presiuni mari și foarte mari (de sute și mii de atmosfere). În aceste condiții, proprietățile gazelor se îndepărtează de proprietățile care caracterizează starea lor de rarefiere și comportarea lor sub acțiunea presiunii, temperaturii, ... nu mai urmează legile gazelor perfecte. Gazele dense, supuse la presiuni importante, așa cum se întîlnesc frecvent în realitatea de toate zilele, se numesc gaze reale. Această denumire ca și cea de „gaze perfecte" nu trebuie să evoce fluide diferite de gazele cunoscute ci numai starea particulară în care se situează gazele obișnuite cînd ajung la densități mai mari.

Pentru descrierea gazelor reale, vom raporta proprietățile lor la proprietățile gazelor perfecte. În acest scop vom începe prin a prezenta abaterile comportării gazelor reale de la cerințele legilor gazelor perfecte. Din cunoașterea acestor abateri se pot degaja premise pentru edificarea unei teorii cinetico-moleculare a gazelor reale și fundamentarea unor ecuații de stare corespunzătoare, sarcină centrală a teoriei și test pentru valabilitatea sa.

BCU IAȘI / CENTRU VECHI LIBRARY

Capitolul XV

ABATERI ALE COMPORTĂRII GAZELOR REALE DE LA LEGILE GAZELOR PERFECTE

Gazele reale nu urmează fidel nici una din legile gazelor perfecte de la care prezintă abateri de diferite grade. Le vom considera sistematic în cadrul acestui capitol.

1. ABATERI DE LA LEGEA LUI BOYLE-MARIOTTE

Conform legii lui Boyle-Mariotte, în transformările izoterme, produsul PV dintre presiunea P și volumul V al aceleiași mase de gaz trebuie să păstreze o valoare constantă, independentă de presiunea P: ecuația (I, 1—1). Gazele reale nu urmează însă această lege. Abaterile acestora de la legea lui Boyle-Mariotte au format obiectul multor determinări efectuate de Regnault, Natterer, Cailletet, Amagat, ... începînd cu a doua jumătate a secolului trecut[1].

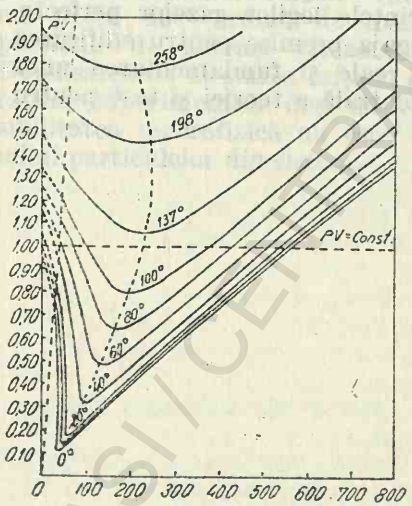


Fig. XV—1. — Produsul PV în funcție de P, la CO_2.

Potrivit ecuației (I, 1—1), purtînd într-un sistem de două axe rectangulare valoarea presiunilor P în abscise și a produsului PV în ordonate, ar trebui să rezulte, pentru o temperatură dată, o dreaptă paralelă cu axa presiunilor. În figura XV—1 este reprezentată dreapta care corespunde la temperatura de 0°C, pentru care ordonata este egalată, convențional, cu unitatea. În realitate, pentru cele mai multe gaze, produsul PV scade mai întîi, cînd presiunea crește, trece printr-un minim, după care crește aproape liniar cu presiunea. Odată cu creșterea temperaturii, minimele de pe curbe se deplasează mai întîi spre domeniul marilor presiuni și apoi spre presiunile mici. În figura XV—1 sînt

[1] Pentru date istorice: K. JELLINEK, „Lehrbuch der physikalischen Chemie", I, Stuttgart, 1928, p. 310.

J. R. PARTINGTON, „An Advanced Treatise on Physical Chemistry", I, London, New York, Toronto, 1949, p. 606.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

reprezentate curbele care dau valorile produsului PV, la mai multe temperaturi, în funcție de presiunea P, obținute de Amagat pentru gazul CO_2. La 0°C și presiunea de 1 atmosferă, produsul PV este egalat cu unitatea.

Curbele din figura XV—1 sînt tipice pentru comportarea gazelor reale, care diferă între ele numai prin domeniul de temperatură în care pot apărea minimele produsului PV și prin pantele curbelor reprezentative. Astfel, pentru gazul H_2, curbele prezintă minime numai la temperaturi sub —160°C. Dar chiar și la aceste temperaturi coborîte, minimele de pe curbe sînt foarte puțin pronunțate : fig. XV—2.

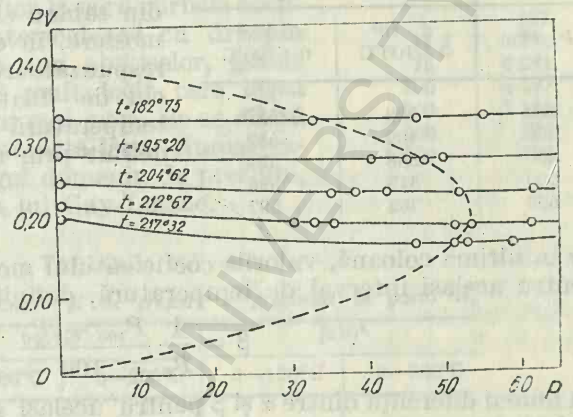


Fig. XV—2. — Produsul PV în funcție de P, la H_2.

În punctele de minim de pe curbe, produsul PV satisface ecuația

$$\frac{\partial(PV)}{\partial P} = 0, \qquad (XV,1—1)$$

adică PV = constant : La presiunile din jurul punctelor de minim, gazele urmează deci legea lui Boyle-Mariotte. Curba care unește punctele de minim de pe curbele care redau dependența produsului PV de presiunea P este numită *curbă Boyle*. În punctele de pe această curbă, gazele ascultă de legea lui Boyle-Mariotte ca și gazele perfecte. În figurile de sus, curba Boyle este trasată punctat.

La presiuni inferioare presiunii de minim, produsul PV scade cu presiunea și $\frac{\partial PV}{\partial P} < 0$. În acest domeniu de presiuni gazul este mai compresibil decît prevede legea lui Boyle-Mariotte. La presiuni superioare presiunii de minim, $\frac{\partial(PV)}{\partial P} > 0$ și produsul PV crește cu presiunea : gazul este mai puțin compresibil decît cere legea lui Boyle-Mariotte. Această comportare sugerează ideea că dacă la presiuni mai mici decît presiunea de minim între moleculele unui gaz se exercită forțe de atracție, la presiuni superioare acesteia, predomină forțele intermoleculare de repulsie.

2. ABATERI DE LA LEGEA LUI GAY-LUSSAC ŞI DE LA LEGEA LUI CHARLES

După legea lui Gay-Lussac (I, 1—2) toate gazele urmează să aibă același coeficient de dilatare α, independent de presiune și temperatură, egal cu 1/273,1 grad^{-1}. Coeficientul β de creștere a presiunii gazelor, definit de legea lui Charles (I, 1—3), trebuie să fie de asemenea independent de presiune și temperatură și egal în valoare cu coeficientul de dilatare α.

TABLOUL XV—1

Coeficienții α și β pentru gazul N_2

P, atm	$\alpha . 10^5$ 0—100°C	$\beta . 10^5$ 0—100°C
200	433	527
300	402	582
400	358	595
500	315	596
600	282	597

Așa cum se poate vedea din tabloul XV—1, care se referă la gazul N_2, această din urmă cerință nu este nici pe departe îndeplinită. În prima coloană din tablou sînt date presiunile, în atmosfere, în coloana a doua, valorile corespunzătoare ale coeficientului mijlociu de dilatare pentru intervalul de temperatură cuprins între 0 — 100°C, definit prin relația :

$$\alpha = \frac{1}{V_0} \frac{V_{100} - V_0}{100},$$

iar în ultima coloană, valorile coeficientului mediu de creștere a presiunii, pentru același interval de temperatură, definit prin relația echivalentă :

$$\beta = \frac{1}{P_0} \frac{P_{100} - P_0}{100}$$

Nu numai diferența dintre α și β pentru același gaz este considerabilă dar variația lor cu presiunea este opusă : pe cînd α scade, β crește cu presiunea.

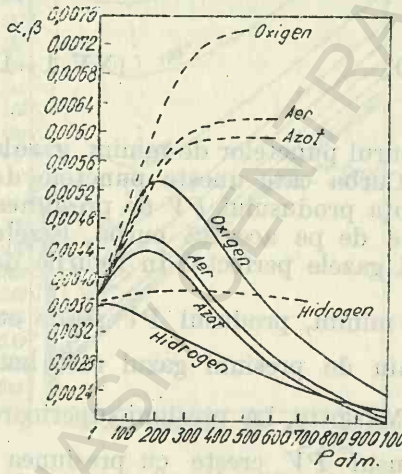


Fig. XV—3. — Variația coeficienților α, β cu presiunea.

Această diferență de comportare a celor doi coeficienți reiese și din figura XV—3, în care este reprezentată valoarea lor medie, dintre 0—100°C, în funcție de presiune. Coeficienții de dilatare α ai gazelor considerate încep de la valoarea 1/273,1, pe care o prezintă la presiunea de 1 atm. De la această valoare, coeficientul de dilatare al hidrogenului scade monoton odată cu creșterea presiunii pe cînd la celelalte gaze, el crește cu presiunea, atinge o valoare maximă, după care începe să scadă.

Valorile coeficientului de creștere a presiunii β încep de asemenea de la 1/273,1 grad^{-1}, la presiunea de 1 atm. Pentru hidrogen, coeficientul β păstrează o valoare aproape constantă pînă la 700 atm, cu un maxim foarte turtit. La celelalte gaze, β crește cu presiunea, tinzînd spre maxime care nu sînt redate în figură.

Variația coeficientului de dilatare cu presiunea este încă mai accentuată la gaze ușor lichefiabile cum este gazul CO_2. Din tabloul XV—2

rezultă că valoarea maximă a coeficientului său de dilatare este de peste 10 ori mai mare decît a coeficienților de dilatare ai gazelor greu lichefiabile (N_2, O_2 ...).

Atît coeficienții de dilatare cît și de creștere a presiunii variază cu temperatura, dar așa cum reiese din tabloul XV—3, aceste variații sînt în general mici. În tablou sînt comparate valorile celor doi coeficienți din intervalele de temperatură 0—100° C și 0—200°C.

Din figura XV—3 și din tabloul XV—2 reiese un fapt care merită să fie semnalat: La presiuni inferioare presiunilor la care curbele coeficienților de dilatare se intersectează cu dreapta $\alpha = 0{,}000366$, paralelă cu axa absciselor, gazele N_2, O_2, CO_2 se dilată mai mult decît cere legea lui Gay-Lussac; la presiuni mai mari, ele se dilată mai puțin decît prevede această lege. Numai gazul H_2 se dilată, în întregul domeniu de presiuni, mai puțin decît cere legea lui Gay-Lussac.

TABLOUL XV—2

Coeficientul de dilatare al gazului CO_2

P, atm	$\alpha.10^5$ 0—100°C
1	371
34,4	776
75	6 281
100	4 137
200	1 115
500	349
1 000	206

TABLOUL XV—3

Coeficienții de dilatare și de creștere a presiunii la gazul N_2

P, atm	$\alpha.10^5$		$\beta.10^5$	
	0—100°C	0—200°C	0—100°C	0—200°C
100	—	—	462	461
200	433	417	537	536
300	402	388	582	575
400	358	349	596	—
500	415	312	597	—
600	282	281		
700	256	256		

3. FENOMENUL (EFECTUL) JOULE-THOMSON

Din experiența lui Gay-Lussac descrisă în § I, 2 reieșea că destinderea în vid a unui gaz perfect nu este însoțită de nici un efect termic și energia sa internă nu depinde de volumul său. De aici urmează că între moleculele gazului perfect nu se exercită forțe și deci el nu posedă energie potențială, întreaga sa energie reducîndu-se la energia cinetică a moleculelor și la energia atomilor din molecule.

Joule și Thomson[1] au arătat că — dimpotrivă — la expansiunea în vid a gazelor reale are loc o variație sensibilă de temperatură a gazului, constînd fie dintr-o ridicare, fie dintr-o coborîre de temperatură. Între moleculele gazelor dense se exercită deci forțe și gazului îi revine și energie potențială, de interacție moleculară, pe lîngă energia cinetică a moleculelor. Această concluzie constituie una din principalele premise care stă la baza

[1] W. Thomson, J. P. Joule, *Phil. Mag.* (4), *4*, 481 (1852); *Phil. Trans.*, 143, 357 (1853); 144, 321 (1854); 152, 579 (1862).

teoriilor cinetico-moleculare ale gazelor reale. Fenomenul Joule-Thomson aduce o dovadă certă despre existenţa forţelor intermoleculare şi în aceasta stă deosebita sa importanţă teoretică. Fenomenul are însă şi o mare importanţă practică deoarece deschide perspectiva unui procedeu industrial de răcire şi lichefiere a gazelor — procedeul destinderii (al detentei).

Pentru prezentarea fenomenului Joule-Thomson să considerăm n moli dintr-un gaz real, într-un tub din material care nu conduce căldura. La mijlocul tubului se află un perete C, de vată sau mătase, care oferă

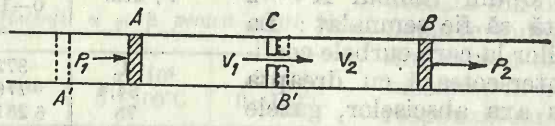


Fig. XV—4. — Experienţa Joule-Thomson.

orificii fine pentru trecerea gazului (fig. XV—4). Două pistoane etanşe A, B pot fi deplasate fără frecare în interiorul tubului. Să presupunem că la începutul experienţei, pistonul A se află în poziţia A' iar B în B'. Fie P_1 presiunea constantă între A şi C, V_1 volumul molar al gazului iar T temperatura sa. Să deplasăm acum pistonul stîng din poziţia A' în A şi să trecem prin orificiile fine ale peretelui C, un mol de gaz din stînga în dreapta peretelui. Fie P_2, V_2 şi $T + \mathrm{d}T$ presiunea, volumul molar şi temperatura gazului din această parte a tubului. Lucrul furnizat de gaz este dat de diferenţa

$$P_2V_2 - P_1V_1. \qquad \text{(XV, 3—1)}$$

Procesul fiind adiabatic, sistemul nu schimbă căldură cu ambianţa. Atunci, conform principiului întîi din termodinamică, lucrul exterior din (XV, 3—1) devine egal cu diminuarea $E_1 - E_2$ a energiei interne a gazului. Prin urmare:

$$P_2V_2 - P_1V_1 = E_1 - E_2;\ E_1 + P_1V_1 = E_2 + P_2V_2 = \ldots \qquad \text{(XV, 3—2)}$$

sau:

$$H_1 = H_2 = \ldots = \ldots \qquad \text{(XV, 3—3)}$$

H reprezintă entalpia, definită prin ecuaţia (VIII, 1—8). Procesul avînd loc la entalpia constantă, $\mathrm{d}H = 0$ şi ecuaţia (VIII, 1—10) conduce la rezultatul:

$$\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}P} = -\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T \Big/ \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P \qquad \text{(XV, 3—3')}$$

Potrivit ecuaţiei (VIII, 1—12), cîtul diferenţial $\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P$ este egal cu C_P, iar în termodinamică se demonstrează relaţia:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P. \qquad \text{(XV, 3—4)}$$

Din (XV, 3—3) rezultă astfel:

$$dT = \frac{T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - V}{C_P} dP. \qquad (XV,3-5)$$

Este expresia *efectului diferențial* Joule-Thomson. Dacă între presiunile P_1 și P_2 sînt menținute diferențe importante, se obține *efectul integral* Joule-Thomson, dat de ecuația:

$$\Delta T = \int_{P_2}^{P_1} \left[T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - V \right] dP. \qquad (XV,3-6)$$

Pentru un gaz ideal $T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{RT}{P} = V$ și efectul Joule-Thomson este nul. Pentru gazele reale, semnul diferenței de temperatură ΔT depinde de semnul diferenței $T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - V$, deoarece capacitatea calorifică C_P de la numitor are totdeauna valori pozitive. Dacă diferența amintită este pozitivă, are loc o încălzire a gazului în urma destinderii sale adiabatice; dacă diferența este negativă, gazul se răcește prin destindere. Primul caz se întîlnește la gazele H_2 și He care, la temperaturi ridicate, se încălzesc prin destindere. La celelalte gaze (N_2, O_2 ...), în condiții similare de temperatură, are loc o răcire.

La —80,3°C și 113 atm presiune inițială P_1, efectul Joule-Thomson pozitiv pe care hidrogenul îl prezintă la temperaturi superioare *se inversează*: la temperaturi sub —80,3°C, hidrogenul se răcește prin destindere adiabatică. Nu numai hidrogenul ci și celelalte gaze prezintă fenomenul de *inversiune* a efectului Joule-Thomson. Pentru fiecare gaz, temperatura de inversiune depinde de presiune: există perechi de valori presiune-temperatură la care are loc inversiunea și pentru care efectul Joule-Thomson se anulează. Purtînd într-un sistem de două axe rectangulare temperaturile de inversiune în abscise și presiunile corespunzătoare în ordonate se obține *curba de inversiune* a gazului. În punctele de pe această curbă efectul Joule-Thomson fiind nul, $\frac{dT}{dP} = 0$ și din ecuația (XV, 3—5) rezultă:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{V}{T}. \qquad (XV,3-7)$$

Raportul V/T din dreapta egalității este identic cu cel ce rezultă din legea lui Gay-Lussac (I, 1—2) pentru un gaz perfect ($\alpha = 1/273{,}1$) în care s-ar fi înlocuit temperatura t prin temperatura absolută T. În punctele de pe curba de inversiune, gazul se conformează deci legii lui Gay-Lussac. De aceea curba de inversiune mai poate fi numită *curbă Gay-Lussac*. În figura XV—5 este dată, spre exemplificare, curba de inversiune a aerului [1]. Curba

[1] F. Noell, Dr. Inaug. Diss., München, 1914. H. Hansen, Dr. Inaug. Diss., München, 1925.

împarte planul în două regiuni. În regiunea cuprinsă între curbă şi axa absciselor gazul se răceşte prin destindere adiabatică; restul planului, deasupra curbei de inversiune, constituie regiunea în care gazul se încălzeşte în urma destinderii. Pe curbă, efectul Joule-Thomson este nul.

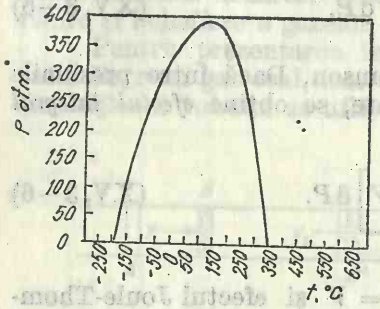


Fig. XV — 5. — Curba de inversiune a aerului.

Să menţionăm că cîtul diferenţial μ, definit prin expresia:

$$\mu = \frac{dT}{dP},$$

obţinută imediat din (XV,3—5), este adesea numit *coeficientul* lui Joule-Thomson.

4. LICHEFIEREA GAZELOR, MĂRIMI CRITICE

În condiţii determinate de temperatură şi presiune gazele pot trece în starea lichidă — *se lichefiază*. Ca şi efectul Joule-Thomson, lichefierea gazelor este datorată forţelor intermoleculare. Trecerea în starea lichidă fiind însoţită de o condensare a gazelor, lichefierea acestora este de atribuit forţelor *de atracţie* dintre molecule.

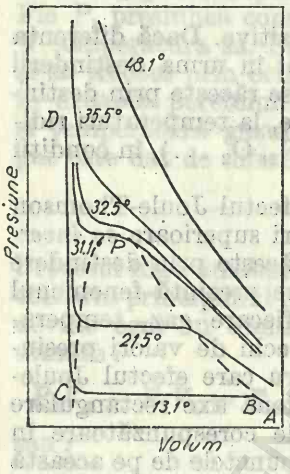


Fig. XV — 6. — Izotermele Andrews, pentru CO_2.

Condiţiile esenţiale pentru lichefierea gazelor au fost formulate de Andrews[1] ca rezultat al studiului relaţiilor dintre temperatură, presiune şi volum, privind gazul CO_2. Volumul gazului CO_2, la diferite presiuni şi temperaturi, a fost reprezentat de Andrews sub formă de curbe izoterme, aşa cum se vede din figura XV—6.

La 13,1°C, cea mai coborîtă temperatură utilizată, şi la presiuni mici, bioxidul de carbon este în întregime gazos: punctul A din figură. La creşterea presiunii volumul gazului descreşte, după arcul de curbă A, B şi în concordanţă aproximativ cu legea lui Boyle-Mariotte. La presiunea care corespunde punctului B, începe lichefierea gazului şi volumul descreşte repede pe măsură ce gazul se transformă în lichid, a cărui densitate este mult mai mare. În punctul C, gazul CO_2 este complet lichefiat. Curba CD reprezintă variaţia de volum a lichidului cu presiunea, foarte limitată din cauza compresibilităţii reduse a acestuia. Din cele trei porţiuni din curba $ABCD$ porţiunea AB reprezintă gaz pur, porţiunea CD, lichid pur pe cînd de-a lungul porţiunii BC, gazul coexistă cu lichidul. Această porţiune fiind paralelă cu axa absciselor, presiunea rămîne constantă între B şi C, independentă de proporţiile celor două faze. Este presiunea sau *tensiunea de vapori* a lichidului pentru temperatura dată.

[1] Th. Andrews, *Phil. Trans.*, 159, 575 (1869); 166, 421 (1876).

Izoterma presiune-volum de la 21,5°C este asemănătoare cu cea descrisă mai înainte dar porțiunea orizontală de-a lungul căreia are loc lichefierea gazului este mai scurtă și pe măsură ce temperatura gazului crește, această porțiune se scurtează tot mai mult (așa cum arată curba trasată punctat), pentru ca la temperatura de 31,1°C să se reducă la un punct. Deasupra acestei temperaturi, condensarea gazului CO_2 nu se mai produce oricît de mare ar fi presiunea aplicată. Există deci o temperatură limită deasupra căreia un gaz nu mai poate fi lichefiat, indiferent de presiunea aplicată.

Temperatura maximă la care un gaz poate fi lichefiat, deasupra căreia faza lichidă nu poate deci exista, este numită *temperatură critică*. Presiunea necesară pentru a produce lichefierea gazului la această temperatură se numește *presiune critică*. Ea reprezintă totodată cea mai mare tensiune de vapori pe care o poate avea lichidul. Volumul ocupat de un mol de substanță la temperatura și presiunea critică este numit *volum critic*. Izoterma corespunzătoare temperaturii critice este *izoterma critică*.

În tabloul XV—4 sînt date mărimile critice pentru cîteva substanțe[1]. În locul volumului molecular critic s-a dat densitatea critică din care acesta poate fi obținut fără dificultăți.

TABLOUL XV—4

Mărimile critice, pentru cîteva substanțe

Substanța	Temperatura critică °K	Presiunea critică atm	Densitatea critică g/cm³	Substanța	Temperatura critică °K	Presiunea critică atm	Densitatea critică g/cm³
He	5,2	2,26	0,066	NH_3	405,5	111,5	0,236
Ne	44,8	26,86	—	HCl	324,5	81,6	0,406
A	150,75	48,00	0,581	CH_4	190,2	45,6	0,162
Kr	210,65	54,3	—	H_2S	373,5	89,0	0,268
X	289,75	58,2	1,155	CO	133,6	35,5	0,311
H_2	33,2	12,8	0,031	CO_2	304,2	72,9	0,460
N_2	126,0	33,5	0,311	N_2O	309,6	71,9	0,454
O_2	154,3	49,7	0,430	NO	177,1	64,0	0,524
Cl_2	417,1	76,1	0,573	SO_2	430,3	77,6	0,513
Br_2	584,1	102	1,18	C_2H_2	308,6	61,6	0,231
H_2O	647,1	217,5	—	$n\text{-}C_5H_{12}$	470,3	33,04	0,2323
C_6H_6	561,6	47,89	0,3045	C_6H_5F	559,7	44,62	0,3541
CH_3Cl	416,1	65,98	0,370	C_2H_5OH	516,2	62,96	0,2755
$CHCl_3$	536,6	54,9	0,496	$(C_2H_5)_2O$	466,9	35,61	0,2625
CCl_4	556,3	44,98	0,5576	CS_2	546,2	72,87	0,441

Dintre datele critice, densitatea critică și volumul molar critic se pot obține relativ ușor din așa-numita lege a *diametrului rectiliniu* sau a *liniei medii*, formulată de Cailletet și Mathias[2]. Potrivit acestei legi, media densităților unei substanțe în stare lichidă și de vapori saturați, la aceeași temperatură, este o funcție lineară de temperatură. Densitățile lichidului și vaporilor săi saturați de echilibru se numesc *densități ortobare*. În urma

[1] Pentru metodele experimentale de determinare a mărimilor critice: J. R. Partington, op. cit., I, p. 636.

[2] L. Cailletet, E. Mathias, *Compt. rend.*, 102, 1202 (1886); 104, 1563 (1887).

introducerii acestei definiţii legea lui Cailletet şi Mathias mai poate fi formulată în felul următor: Media *densităţilor ortobare* ale lichidului şi vaporilor săi depinde linear de temperatură.

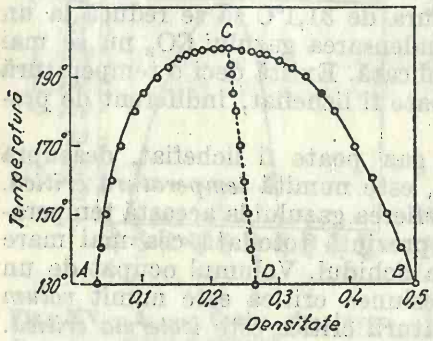


Fig. XV—7. — Metoda diametrului rectiliniu, la n-pentan.

În figura XV—7 sînt date rezultatele obţinute de Young[1] pentru n-pentan din măsurători efectuate între 0°C şi temperatura critică a acestuia, de 197,2°C. Punctele de pe porţiunea de curbă AC reprezintă densităţile vaporilor saturaţi, iar punctele de pe porţiunea BC, densităţile lichidului, la temperaturile indicate în ordonate. Media densităţilor este reprezentată prin dreapta CD. Punctul C redă densitatea critică. La temperatura critică, densitatea medie este egală cu fiecare din densităţile ortobare, identice totodată cu densitatea critică. Legea liniei medii permite să se determine exact densitatea critică, din care se poate deduce imediat volumul critic.

5. ACTIVITATEA TERMODINAMICĂ ÎN GAZE

Noţiunea de *activitate*, introdusă în termodinamica chimică de Lewis[2], poate fi definită, pentru gaze, în strînsă legătură cu abaterea gazelor reale de la comportarea gazelor perfecte.

În acest scop să considerăm, mai întîi, lucrul elementar de dilatare izotermă $P\mathrm{d}V$ al unui mol dintr-un gaz real. Dacă ar fi fost gaz perfect, presiunea sa ar fi putut fi înlocuită prin raportul RT/V şi, în aceleaşi condiţii, lucrul elementar ar fi fost egal cu $RT/V\ \mathrm{d}V$. Între cele două cantităţi apare deci diferenţa:

$$P\mathrm{d}V - \frac{RT}{V}\mathrm{d}V = \left(P - \frac{RT}{V}\right)\mathrm{d}V. \qquad (\mathrm{XV},5\text{—}1)$$

Paranteza din (XV,5—1) constituie o expresie cantitativă a abaterii gazului real de la legea gazelor perfecte şi se anulează dacă presiunea P a gazului real satisface această lege. Pentru o dilatare izotermă de la volumul V la volumul $\overset{*}{V}$, diferenţa se obţine integrînd expresia precedentă:

$$\int_V^{\overset{*}{V}} \left(P - \frac{RT}{V}\right)\mathrm{d}V.$$

Volumul $\overset{*}{V}$ este presupus suficient de mare pentru ca gazul să atingă starea de rarefiere de la care începînd urmează să se comporte ca gaz

[1] S. Young, *Phil. Mag.*, 5, 50, 391 (1900).
[2] G. N. Lewis, *Proc. Am. Acad.*, 37, 45 (1901); 43, 259 (1907).

perfect. Pentru volume mai mari decît $\overset{*}{V}$, gazul verifică deci legea gazelor perfecte, ceea ce permite să se extindă limita superioară de integrare de la V la infinit, fără a schimba valoarea integralei :

$$\int_V^\infty \left(P - \frac{RT}{V}\right) \mathrm{d}V. \qquad (\mathrm{XV}, 5-2)$$

Dacă gazul s-ar fi comportat ca gaz perfect, ar fi efectuat, în aceleaşi condiţii, un lucru de dilatare izotermă, pentru care se poate scrie succesiv :

$$\int_V^{\overset{*}{V}} P\mathrm{d}V = -\int_P^{\overset{*}{P}} V\mathrm{d}P = -RT\int_P^{\overset{*}{P}} \frac{\mathrm{d}P}{P} = RT\int_{\overset{*}{P}}^{P} \mathrm{d}\ln P = RT\ln\frac{P}{\overset{*}{P}} \qquad (\mathrm{XV}, 5-3)$$

Presiunea $\overset{*}{P}$ corespunde volumului $\overset{*}{V}$.

Lucrul de dilatare al gazului real se află însumînd ultimele două expresii :

$$RT\ln\frac{P}{\overset{*}{P}} + \int_V^\infty \left(P - \frac{RT}{V}\right)\mathrm{d}V. \qquad (\mathrm{XV}, 5-4)$$

Activitatea „a" este o funcţie de mărimile de stare care permite să se păstreze pentru gazele reale formulări identice cu formulările valabile pentru gazele perfecte. Pentru lucrul de dilatare, spre exemplu, urmează să utilizăm o expresie identică cu (XV, 5—3) în care presiunea P să fie înlocuită prin activitatea a, adică :

$$RT\ln\frac{a}{\overset{*}{a}} = RT\ln\frac{P}{\overset{*}{P}} + \int_V^\infty \left(P - \frac{RT}{V}\right)\mathrm{d}V.$$

Funcţia „a" *se normează* aşa ca pentru gazele perfecte să devină identică cu presiunea P a gazului. În urma acestei condiţii rezultă egalitatea :

$$\overset{*}{a} = \overset{*}{P}.$$

Se obţine astfel următoarea expresie care dă activitatea gazului real :

$$RT\ln a = RT\ln P + \int_V^\infty \left(P - \frac{RT}{V}\right)\mathrm{d}V. \qquad (\mathrm{XV}, 5-5)$$

La rarefieri înaintate, gazul devine gaz perfect, paranteza de sub integrală se anulează şi activitatea a devine identică cu presiunea P, conform condiţiei de normare enunţată mai sus.

În consideraţiile de mai înainte au fost privite ca variabile independente volumul V şi temperatura T. În cele mai multe cazuri se preferă însă ca variabile independente presiunea şi temperatura. Pentru a obţine, în aceste cazuri, expresia activităţii, este suficientă interschimbarea între presiune şi volum sub integrala din ecuaţia precedentă şi introducerea unor limite corespunzătoare de integrare:

$$RT \ln a = RT \ln P + \int_0^P \left(V - \frac{RT}{P} \right) dP. \qquad (XV, 5-6)$$

Această ecuaţie poate fi dedusă, fireşte, şi direct formînd diferenţa $V dP - \frac{RT}{P} dP$ şi urmînd calea de mai sus.

Punînd:

$$\int_0^P \left(V - \frac{RT}{P} \right) dP = RT \ln f, \qquad (XV, 5-7)$$

se defineşte o nouă funcţie f de variabilele P, T, numită *coeficient de activitate*. Din ultimele două ecuaţii rezultă:

$$a = fP. \qquad (XV, 5-8)$$

Activitatea apare astfel ca produs dintre presiune şi coeficientul de activitate. În gazele perfecte $a = P$ şi $f = 1$. De aici condiţia de normare:

$$f \to 1, \text{ cînd } P \to 0. \qquad (XV, 5-9)$$

Pentru un amestec de gaze reale, importantă este activitatea gazelor care compun amestecul. Ecuaţia (XV, 5—6) îşi păstrează valabilitatea pentru activitatea a_i a componentului i dacă în locul presiunii P din primul termen din dreapta egalităţii se introduce presiunea parţială P_i a componentului, iar volumul V de sub integrală este înlocuit prin volumul molar parţial $\bar{V}_i = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{P,T,n}$, n_i fiind numărul de molecule-gram din gazul i în amestec. Se obţine expresia:

$$RT \ln a_i = RT \ln P_i + \int_0^P \left(\bar{V}_i - \frac{RT}{P} \right) dP. \qquad (XV, 5-10)$$

Presiunea parţială P_i poate fi exprimată în funcţie de presiunea totală a gazului prin relaţia:

$$P_i = x_i P,$$

în care x_i este fracţia molară a gazului i. Coeficientul de activitate f_i al acestui gaz este:

$$RT \ln f_i = \int_0^P \left(\bar{V}_i - \frac{RT}{P} \right) dP. \qquad (XV, 5-11)$$

În tabloul XV—5 sînt trecute datele[1] din care, utilizînd ecuația (XV, 5—7), se pot calcula coeficienții de activitate ai etanului, pentru temperatura de 25°C și pentru cîteva presiuni. Integrarea s-a efectuat pe cale

TABLOUL XV—5

Coeficienții de activitate ai etanului. $T = 25°C$. $RT = 24{,}4654\ l \cdot atm \cdot mol^{-1}$

P, atm	V, l.mol^{-1}	RT/P	$V - \frac{RT}{P}$	log f	f
10	2,2490	2,4465	−0,1975	$\bar{1}$,97870	0,952
20	1,0109	1,2232	−0,2123	$\bar{1}$,94320	0,877
30	0,5805	0,8555	−0,2750	$\bar{1}$,90061	0,796
40	0,3245	0,6116	−0,2871	$\bar{1}$,82484	0,667

grafică, folosind reprezentarea din figura XV—8. Extrapolarea la $P = 0$ s-a făcut admițînd că atunci cînd $P \to 0$, diferența $V - \frac{RT}{P}$ se anulează. Erorile comise la extrapolare și la evaluarea suprafețelor de sub curbă nu afectează valoarea coeficientului de activitate decît la a treia cifră zecimală.

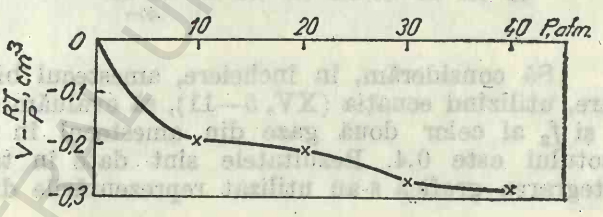


Fig. XV — 8. Diferența $V - \frac{RT}{P}$ în funcție de P, la etan.

Coeficientul de activitate al etanului, așa cum rezultă din tabloul XV—5, scade cînd presiunea crește. La alte gaze, cum este hidrogenul,

TABLOUL XV—6

Coeficienții de activitate ai hidrogenului. $T = 0°C$. $RT = 22450\ cm^3 \cdot atm \cdot mol^{-1}$

P, atm	V, cm^3·mol^{-1}	$\frac{RT}{P}$ cm^3	$V - \frac{RT}{P}$ cm^3	log f	f
1	22 450	22 450	0	0	1,00
50	464,1	449	15,10	0,01160	1,027
100	239,4	224,5	14,90	0,02618	1,062
200	127,8	112,25	15,55	0,05590	1,136
400	72,0	56,11	15,89	0,11600	1,306
600	53,4	37,41	15,99	0,17790	1,506
800	44,1	28,06	16,04	0,23980	1,737
1 000	38,5	22,45	16,05	0,130170	2,003

[1] Datele din primele două coloane au fost luate din lucrarea lui E. A. Guggenheim, J. E. Prue, „Physico-chemical Calculations", Amsterdam, 1956, p. 161.

dimpotrivă, coeficientul de activitate crește odată cu presiunea. Această comportare reiese din tabloul XV—6, întocmit la fel cu tabloul precedent[1]. Integrala a fost efectuată pe cale grafică, utilizînd reprezentarea din figura XV—9. La presiuni moderate (de cîteva zeci de atmosfere) coeficientul de activitate diferă foarte puțin de unitate : hidrogenul manifestă însușiri de gaz perfect într-un domeniu relativ larg de presiuni.

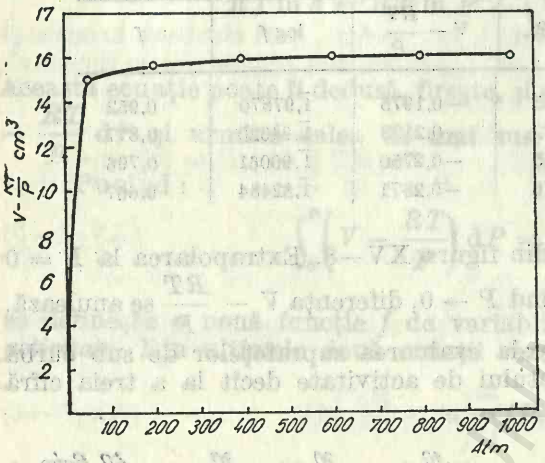


Fig. XV — 9. — Diferența $V - \frac{RT}{P}$ în funcție de P, la hidrogen.

Să considerăm, în încheiere, amestecul binar de $H_2 + N_2$ pentru care, utilizînd ecuația (XV, 5—11), să evaluăm coeficienții de activitate f_1 și f_2 ai celor două gaze din amestecul în care fracția molară a azotului este 0,4. Rezultatele sînt date în tabloul XV — 7. Pentru integrarea grafică s-au utilizat reprezentările din figura XV—10.

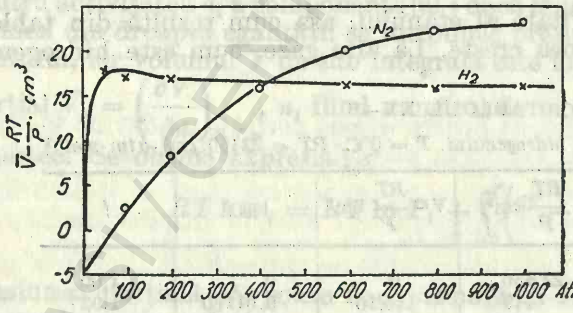


Fig. XV—10. — Diferența $\overline{V} - \frac{RT}{P}$ în funcție de P, la amestecul gazelor H_2 și N_2.

Coeficientul de activitate al azotului începe cu o valoare subunitară la 50 atm, pentru a deveni supraunitar și a se apropia de coeficientul de activitate al hidrogenului la 1 000 atm. Coeficienții de activitate ai hidrogenului din amestec sînt comparabili cu ai gazului singular.

[1] Datele din primele două coloane ale tabloului XV—6 și volumele parțial molare din tabloul XV—7 : K. Jellinek, op. cit., IV, p. 329.

TABLOUL XV—7

Coeficienții de activitate f_1 și f_2 ai hidrogenului și azotului. $T = 0°$, $RT = 22414$ cm³.atm.mol⁻¹

P, atm	$\bar{V}_1$ cm³ · mol⁻¹	$\bar{V}_2$ cm³ · mol⁻¹	$\frac{RT}{P}$ cm³	$\left(\bar{V}_1 - \frac{RT}{P}\right)$ cm³	$\left(\bar{V}_2 - \frac{RT}{P}\right)$ cm³	log f_1	log f_2	f_1	f_2
50	466,4	447,5	448,30	18,10	−0,8	0,01453	$\bar{1}$,99607	1,034	0,996
100	241,3	226,7	224,14	17,16	+2,6	0,02906	0,00000	1,069	1,000
200	129,1	120,3	112,3	112,3	8,23	0,06490	0,00740	1,161	1,017
400	72,5	71,8	56,03	16,47	15,77	0,13070	0,05328	1,351	1,130
600	53,6	57,3	37,36	16,24	19,94	0,19370	0,12400	1,562	1,530
800	43,9	50,6	28,01	15,89	22,59	0,25670	0,20540	1,806	1,605
1 000	38,3	46,4	22,41	15,89	23,99	0,319600	0,29640	2,087	1,979

Noțiunea de activitate va fi reluată la studiul soluțiilor dar o largă dezvoltare i se va da în termodinamica chimică în tratarea echilibrelor fizice și chimice.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Capitolul XVI

DESPRE FORȚELE INTERMOLECULARE

Din abaterile gazelor reale de la comportarea gazelor perfecte rezultă că între moleculele lor se exercită forțe. Aceleași forțe, numite *forțe intermoleculare*, se regăsesc între moleculele lichidelor și ale cristalelor moleculare. Ele condiționează multe din proprietățile gazelor reale, lichidelor și solidelor.

Progrese mari în studiul forțelor intermoleculare au putut fi realizate numai după ce s-a dovedit că moleculele sînt formate, în esență, din sisteme de sarcini electrice, reprezentate prin nuclee atomice și electroni. Forțele intermoleculare se datoresc interacțiilor dintre sistemele de sarcini electrice care constituie moleculele. Ele sînt deci de origine electromagnetică și se manifestă ca forțe intermoleculare electrice sau magnetice. Deoarece forțele magnetice[1]) sînt slabe comparativ cu forțele electrice, expunerea va fi limitată la acestea din urmă.

Cercetările experimentale au arătat că intensitatea și orientarea forțelor intermoleculare variază cu distanța care separă moleculele. Deosebit de puternice în sistemele moleculare condensate — lichide și solide — ele diminuează odată cu trecerea la gaze și dispar în gazele perfecte, rarefiate. La distanțe de separare relativ mari (comparativ cu dimensiunile moleculare), forțele intermoleculare sînt atractive. Cînd distanța dintre molecule scade sub o anumită limită, ele devin repulsive. Este distanța la care învelișurile electronice ale moleculelor încep să se întrepătrundă. În urma acestei comportări forțele intermoleculare pot fi împărțite în două mari grupe:

— forțe intermoleculare *atractive* sau de *distanță mare*,

— forțe intermoleculare *repulsive* sau de *distanță mică*. Alte forțe, de *distanță medie* (de ordinul diametrelor moleculare) se manifestă la formarea unor complexe moleculare [2]). În cele ce urmează ne vom ocupa numai de forțele intermoleculare din primele două grupe.

Natura forțelor intermoleculare de atracție a fost stabilită prin lucrările lui Debye[3]), Keesom[4]), Falkenhagen[5]) și London[6]). Din aceste lucrări rezultă că forțele intermoleculare reflectă următoarele interacții:

— interacții ale multipolilor electrici permanenți, cu sediul în molecule (dipoli, cuadrupoli ...),

— interacții dintre multipolii electrici permanenți dintr-una din molecule și multipolii induși de aceștia în altă moleculă (forțe de inducție),

— interacții dintre multipolii electrici temporari și multipolii induși de aceștia în alte molecule (forțe de dispersie).

---

[1]) Vol. I, 2, secțiunea a III-a (cap. X—XV).
[2]) Vol. I, 1, p. 225.
[3]) P. Debye, *Phys. Z.*, 21, 178 (1920).
[4]) W. H. Keesom, *Phys. Z.*, 22, 729 (1921).
[5]) H. Falkenhagen, *Phys. Z.*, 23, 87 (1922)
[6]) F. London ,*Z. Physik*, 63, 245 (1930).

Forțele de repulsie au un rol important și la combinarea atomilor pentru a forma molecule și studiul cuanto-mecanic al formării moleculelor include și considerarea acestor interacții [1]. La apropierea moleculelor, începe să se manifeste repulsia dintre nucleele atomice, și, simultan, repulsia dintre învelișurile electronice. Acestea formează sursa forțelor intermoleculare de repulsie.

Se obișnuiește ca în locul forțelor intermoleculare să se determine potențialul de interacție; din expresia acestuia forțele intermoleculare pot fi deduse prin simple operații de derivare, așa cum se procedează în general pentru forțele conservative. În cele ce urmează se prezintă o versiune simplificată a forțelor intermoleculare, după un plan care decurge din considerațiile de mai sus.

1. INTERACȚII DE MULTIPOLI ELECTRICI PERMANENȚI

O moleculă reprezintă o distribuție determinată de sarcini electrice $e_1, e_2 \ldots e_i \ldots$ provenite de la nucleele și electronii constituenți. Potențialul de interacție dintre două molecule rezultă din potențialul de interacție dintre distribuțiile lor de sarcini. Înainte de a aborda această problemă complexă, să calculăm mai întîi potențialul φ, în punctul P, la distanța r de centrul moleculei, datorat distribuției sale de sarcini. Acesta se compune din suma potențialelor φ_i, ale sarcinilor e_i din molecula considerată: fig. XVI—1.

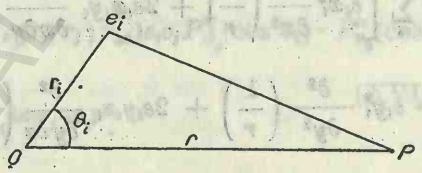


Fig. XVI—1. — Pentru calculul potențialului φ_i în punctul P.

Utilizînd notațiile din figură, potențialul φ_i este dat de expresia [2]:

$$\varphi_i = \frac{e_i}{r}\left[1 + \cos\vartheta_i\left(\frac{r_i}{r}\right) + \frac{3\cos^2\vartheta_i - 1}{2}\left(\frac{r_i}{r}\right)^2 + \right. \qquad \text{(XVI, 1—1)}$$
$$\left. + \frac{5\cos^3\vartheta_i - 3\cos\vartheta_i}{2}\left(\frac{r_i}{r}\right)^3 + \ldots\right].$$

Coeficienții puterilor raportului r_i/r sînt polinoamele Legendre [3]. Deci:

$$\varphi_i = \frac{e_i}{r}\sum_{l=0}^{\infty}\left(\frac{r_i}{r}\right)^l P_l(\cos\vartheta). \qquad \text{(XVI, 1—2)}$$

---

[1] Vol. I, 1, p. 375 și următoare.
[2] Vol. I, 2, secțiunea a II-a, §. V, 1, ecuațiile (V,1—23)—(V,1—25).
[3] Vol. I, 1, Apendice IV, p. 510.

Potențialul φ, pentru distribuția de sarcini din moleculă rezultă din însumarea expresiilor (XVI, 1—1) sau (XVI, 1—2) în raport cu toate sarcinile e_i :

$$\varphi = \frac{\sum e_i}{r} + \frac{\sum e_i r_i \cos \vartheta_i}{r^2} + \frac{\sum e_i r_i^2 \, 3\cos^2 \vartheta_i - 1}{2r^3} + \ldots \quad \text{(XVI, 1—3)}$$

Dacă molecula este neutră, primul termen din dezvoltare este nul. Al doilea termen depinde de momentul de dipol $\mu = \sum e_i r_i$ al moleculei iar al treilea, de momentul său de cuadrupol [1]; urmează termeni datorați polilor superiori.

O altă expresie generală a potențialului φ în punctul P, pentru o distribuție de sarcini, se obține plecînd de la legea lui Coulomb :

$$\varphi = \sum \frac{e_i}{r_i}$$

și dezvoltînd $1/r_i$ în serie Taylor în jurul valorii $1/r$:

$$\varphi = \sum \frac{e_i}{r} - \sum_i \left[e_i x_i \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{1}{r}\right) + e_i y_i \frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{1}{r}\right) + e_i z_i \frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{1}{r}\right)\right] +$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_i \left[e_i x_i^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2}\left(\frac{1}{r}\right) + 2e_i x_i y_i \frac{\partial^2}{\partial x \partial y}\left(\frac{1}{r}\right) + 2e_i x_i z_i \frac{\partial^2}{\partial x \partial z}\left(\frac{1}{r}\right) + \right.$$

$$\left. + e_i y_i^2 \frac{\partial^2}{\partial y^2}\left(\frac{1}{r}\right) + 2e_i y_i z_i \frac{\partial^2}{\partial y \partial z}\left(\frac{1}{r}\right) + e_i z_i^2 \frac{\partial^2}{\partial z^2}\left(\frac{1}{r}\right)\right] + \ldots$$

(XVI, 1—4)

În această expresie x_i, y_i, z_i sînt coordonatele sarcinii punctiforme e_i, iar x, y, z sînt coordonatele punctului P. Primul termen reprezintă potențialul sarcinii $\sum e_i$ așezată în originea 0 ; el este nul dacă molecula este electric neutră. Termenul al doilea este potențialul dipolului ideal din originea 0 în punctul P, iar al treilea termen, potențialul de cuadrupol, în același punct P. Produsele $\frac{1}{2}\sum e_i x_i^2$, $\sum e_i x_i y_i$, ... sînt *momentele electrice de inerție* [1].

La potențialul de interacție φ_{ab} dintre două molecule a, b, corespunde potențialul de interacție dintre două distribuții determinate de sarcini, e_i și e_j, proprii moleculelor :

$$\varphi_{ab} = \sum_i \sum_j \frac{e_i e_j}{r_{ij}}. \quad \text{(XVI, 1—5)}$$

[1] Pentru definiția multipolilor : Vol. I, 2, § V, 1.

Mărimea r_{ij} care figurează în această expresie reprezintă distanța dintre sarcina e_i din prima distribuție de sarcini și sarcina e_j din a doua : fig. XVI—2. Într-o dezvoltare a două centre, reciproca distanței r_{ij} este de forma [1] :

$$\frac{1}{r_{ij}} = \sum_{n_a=0}^{\infty} \sum_{n_b=0}^{\infty} \sum_{m=-n<}^{+n<} B^{|m|}_{n_a,n_b}(r_i, r_j ; r_{ab}) P^m_{n_a}(\cos \vartheta_i) P_{n_b}(\cos \vartheta_j) e^{im(\varphi_i - \varphi_j)}, \qquad \text{(XVI, 1—6)}$$

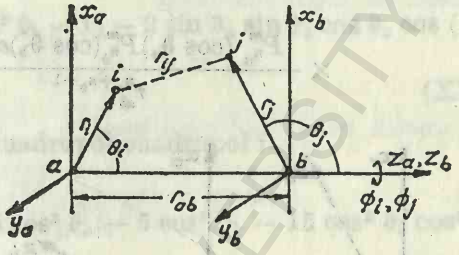


Fig. XVI—2. — Interacția dintre două distribuții de sarcini electrice.

unde $n <$ indică pe cel mai mic dintre n_a și n_b. Coeficienții $B^{|m|}_{n_a,n_b}$ sînt funcții complicate [2] de r_i, r_j și r_{ab}. Unghiurile ϑ_i și ϑ_j sînt luate în jurul centrelor a, b, așa cum se vede din figură. Înlocuind această dezvoltare în (XVI, 1—5) se obține potențialul φ_{ab} dintre cele două distribuții de sarcini :

$$\varphi_{ab} = \sum_{n_a=0}^{\infty} \sum_{n_b=0}^{\infty} \sum_{m=-n<}^{+n<} \sum_i \sum_j B^{|m|}_{n_a n_b}(r_i, r_j ; r_{ab}) e_i e_j P^m_{n_a}(\cos \vartheta_i) \cdot P^m_{n_b}(\cos \vartheta_j) \times \qquad \text{(XVI, 1—7)}$$
$$\times e^{im(\varphi_j - \varphi_i)}.$$

Termenii din dezvoltare reprezintă interacțiile dintre diferiții multipoli.

De o însemnătate deosebită se bucură potențialul de interacție dintre doi dipoli. Utilizînd coordonatele și notațiile din figura XVI—3, expresia precedentă se simplifică pentru interacția dipol-dipol, luînd forma :

$$\varphi_{ab} = 4 e_a e_b \sum_{n_a=0}^{\infty} \sum_{n_b=0}^{\infty} \sum_{m=-(2n<+1)}^{m=(2n<+1)} B^{|m|}_{(1+2n_a),(1+2n_b)}\left(\frac{1}{2} l_a, \frac{1}{2} l_b ; r_{ab}\right) \times \qquad \text{(XVI, 1—8)}$$

$$\times P^{|m|}_{1+2n_a}(\cos \vartheta_a)\, P^{|m|}_{1+2n_b}(\cos \vartheta_b) e^{im(\varphi_b - \varphi_a)}.$$

Această expresie este valabilă pentru oricare distanță și orientare a celor doi dipoli.

---

[1] H. Eyring, the late J. Walter, G. E. Kimball, „Quantum Chemistry", New York, London, Sidney, 1967, p. 360 ; J. O. Hirschfelder, C. F. Curtiss, R. B. Bird, op. cit., p. 842.

[2] Apendice XIII.

Cînd distanţa $r_{ab} > \frac{1}{2}(l_a + l_b)$ distribuţiile de sarcini nu se acoperă şi expresia precedentă devine:

$$\varphi_{ab} = e_a e_b \sum_{n_a} \sum_{n_b} \sum_{m} \frac{(-1)^{n_b+m}[1-(-1)^{n_a}][1-(-1)^{n_b}](n_a+n_b)! \left(\frac{1}{2} l_a\right)^{n_a} \left(\frac{1}{2} l_b\right)^{n_b}}{(n_a+|m|)!(n_b+|m|)!} \times$$

$$\times \frac{P^m_{n_a}(\cos\vartheta_a) P^m_{n_b}(\cos\vartheta_b) e^{im(\varphi_b-\varphi_a)}}{r_{ab}^{n_a+n_b+1}}. \qquad \text{(XVI, 1—9)}$$

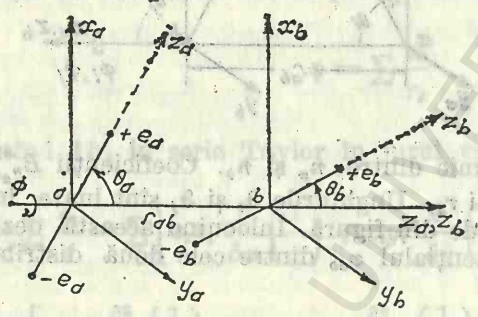


Fig. XVI—3. — Interacţia dipol-dipol.

Termenul principal din această expresie a potenţialului φ_{ab} este:

$$\varphi_{ab} = -\frac{\mu_a \mu_b}{r_{ab}^3} [2\cos\vartheta_a \cos\vartheta_b - \sin\vartheta_a \sin\vartheta_b \cos(\varphi_b - \varphi_a)], \qquad \text{(XVI, 1—10)}$$

în care μ_a, μ_b sînt momentele celor doi dipoli. Expresia (XVI, 1—10) reprezintă potenţialul de interacţie dintre doi *dipoli ideali* [1]. Frecventa sa aplicare se justifică atîta timp cît $r_{ab} > \frac{1}{2}(l_a + l_b)$; cînd r_{ab} şi l au valori comparabile, apar diferenţe mai mari între dipoli reali şi ideali.

Redăm acum principalele interacţii dintre moleculele a, b aşa cum rezultă din ecuaţia generală (XVI, 1—7):

Potenţialul de interacţie a două sarcini e_a, e_b:

$$\varphi_{ab} = \frac{e_a e_b}{r}. \qquad \text{(XVI, 1—11)}$$

Potenţialul de interacţie ion-dipol:

$$\varphi_{ab} = -\frac{e_a \mu_b}{r^2} \cos\vartheta_b. \qquad \text{(XVI, 1—12)}$$

[1] Pentru definiţia dipolului ideal: vol. I, 2, § V, 1.

Potențialul de interacție dipol-dipol:

$$\varphi_{ab} = -\frac{\mu_a \mu_b}{r^3}\,[2\cos\vartheta_a \cos\vartheta_b - \sin\vartheta_a \sin\vartheta_b \cos(\varphi_a - \varphi_b)]. \qquad \text{(XVI, 1—13)}$$

Potențialul de interacție dipol-cuadrupol:

$$\varphi_{ab} = \frac{3\mu_a Q_b}{4r^4}\,[\cos\vartheta_a(3\cos^2\vartheta_b - 1) - 2\sin\vartheta_a \sin\vartheta_b \cos\vartheta_b \cos(\varphi_a - \varphi_b)]. \qquad \text{(XVI, 1—14)}$$

Potențialul de interacție cuadrupol-cuadrupol:

$$\varphi_{ab} = \frac{3Q_a Q_b}{16r^5}\,\{1 - 5\cos^2\vartheta_a - 5\cos^2\vartheta_b - 15\cos^2\vartheta_a \cos^2\vartheta_b + 2[\sin\vartheta_a \cos(\varphi_a - \varphi_b) - 4\cos\vartheta_a \cos\vartheta_b]^2\}. \qquad \text{(XVI, 1—15)}$$

Prin Q_a, Q_b s-au notat momentele de cuadrupol; r reprezintă distanța intermoleculară, notată mai înainte prin r_{ab}.

Față de expresiile precedente dependente de unghiuri, se preferă funcții potențial medii $\bar{\varphi}_{ab}$, cu simetrie sferică, introduse de Keesom [1], definite prin expresia:

$$\bar{\varphi}_{ab} = \frac{\iint \varphi_{ab} e^{-\frac{\varphi_{ab}}{kT}}\, d\omega_a d\omega_b}{\iint e^{-\frac{\varphi_{ab}}{kT}}\, d\omega_a d\omega_b}, \qquad \text{(XVI, 1—16)}$$

în care $d\omega = \sin\vartheta d\vartheta d\varphi$. În medierea potențialului φ_{ab}, factorul lui Boltzmann $e^{-\varphi_{ab}/kT}$ a fost inclus pentru a ține seamă de faptul că moleculele preferă orientările pentru care energia potențială este mică. Pentru distanțe intermoleculare mici sau temperaturi coborîte, cînd $(\varphi_{ab})_{max} - (\varphi_{ab})_{min} \gg kT$, moleculele oscilează în jurul orientării de energie minimă, iar φ_{ab} devine aproximativ egal cu $(\varphi_{ab})_{min}$. La distanțe intermoleculare mari, cînd $(\varphi_{ab})_{max} - (\varphi_{ab})_{min} \ll kT$, factorul lui Boltzmann poate fi dezvoltat [1] după puterile mărimii $1/kT$, obținîndu-se din formulele precedente:

Pentru interacția a două sarcini e_a, e_b:

$$\bar{\varphi}_{ab} = \frac{e_a e_b}{r}. \qquad \text{(XVI, 1—17)}$$

[1] W. H. KEESOM, *Phys. Z.*, 22, 129 (1921).

Pentru interacţia ion-dipol:

$$\bar{\varphi}_{ab} = -\frac{1}{3kT}\frac{e_a^2\mu_b^2}{r^4}. \qquad \text{(XVI, 1—18)}$$

Pentru interacţia dipol-dipol:

$$\bar{\varphi}_{ab} = -\frac{2}{3kT}\frac{\mu_a^2\mu_b^2}{r^6}. \qquad \text{(XVI, 1—19)}$$

Pentru interacţia dipol-cuadrupol:

$$\bar{\varphi}_{ab} = -\frac{1}{kT}\frac{\mu_a^2 Q_b^2}{r^8}. \qquad \text{(XVI, 1—20)}$$

Pentru interacţia cuadrupol-cuadrupol:

$$\bar{\varphi}_{ab} = -\frac{7}{40\,kT}\frac{Q_a^2 Q_b^2}{r^{10}}. \qquad \text{(XVI, 1—21)}$$

În afară de primul potenţial de interacţie (dintre sarcinile e_a, e_b) toate celelalte potenţiale medii depind de temperatură.

Keesom[1] a aplicat prima dată ecuaţiile (XVI, 1—19) şi (XVI, 1—21) la ecuaţia de stare a gazelor reale. Forţele electrostatice corespunzătoare sînt numite *forţe de orientare Keesom* sau *forţe de aliniere*. Pentru a reda ecuaţia de stare observată la gaze nepolare Keesom a atribuit forţele de atracţie dintre moleculele acestora la interacţii cuadrupol-cuadrupol. Efectele astfel calculate sînt însă prea mici faţă de cele reale.

Ecuaţiile precedente nu pot reda forţele intermoleculare de atracţie din gazele rare ale căror molecule, avînd simetria sferică, nu posedă multipoli de nici un fel. De asemenea, potrivit ecuaţiilor precedente, ar urma ca forţele intermoleculare de atracţie să se anuleze la temperaturi ridicate, ceea ce experienţa nu confirmă. Din aceste observaţii rezultă că ecuaţiile precedente, care redau parţial interacţiile moleculare pentru gazele formate din molecule polare, trebuie completate, luînd în considerare forţe intermoleculare de atracţie de altă provenienţă. Aşa sînt *forţele de inducţie* descrise de Debye şi Falkenhagen, care formează obiectul punctului următor.

2. FORŢE DE INDUCŢIE

Un cîmp electric $\boldsymbol{F}$ induce într-o moleculă un moment de dipol $\boldsymbol{m} = \alpha \boldsymbol{F}$, unde α este polarizabilitatea[2] moleculei. Potenţialul de interacţie φ_{Fm} dintre cîmp şi dipolul indus este dat de relaţia:

$$\varphi_{Fm} = -\int \boldsymbol{m}\cdot \mathrm{d}\boldsymbol{F} = -\frac{1}{2}\alpha F^2. \qquad \text{(XVI, 2—1)}$$

[1] J. O. Hirschfelder, C. F. Curtiss, R. B. Bird, op. cit., p. 985.
[2] Vol. I, 2, cap. V, ec. (V,2—7).

Să considerăm acum interacţia dintre o particulă încărcată electric a (spre exemplu un ion) a cărei sarcină este e_a şi o moleculă neutră, b. Sarcina electrică e_a induce în molecula b un moment electric $\mu_b = \alpha_b F$, α_b fiind polarizabilitatea moleculei, iar F cîmpul sarcinii e_a în punctul ocupat de această moleculă. Dacă r este distanţa dintre particula a şi molecula b, cîmpul $F = \frac{e_a}{r_2}$ iar momentul indus devine:

$$\mu_b = \frac{e_a \alpha_b}{r^2}. \qquad \text{(XVI, 2—2)}$$

Între sarcina e_a şi momentul indus μ_b se produce acum o interacţie al cărei potenţial φ_{ab}^{ind} urmează să-l calculăm. În acest scop se evaluează potenţialul dintre sarcina e_a şi sistemul de sarcini $+e_b$ şi $-e_b$, care constituie dipolul indus (fig. XVI—4). Din figură rezultă:

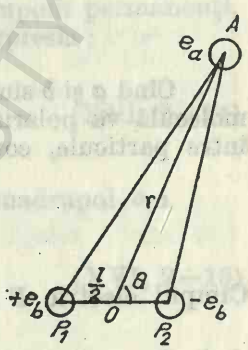


Fig. XVI—4. Interacţia ion-dipol.

$$\varphi_{ab}^{ind.} = \frac{e_a e_b}{AP_1} - \frac{e_a e_b}{AP_2}. \qquad \text{(XVI, 2—3)}$$

Dar:

$$AP_1 = \left(r^2 + \left(\frac{l}{2}\right)^2 + lr\cos\vartheta\right)^{1/2} = r\left(1 + \frac{l^2}{4r^2} + \frac{l}{r}\cos\vartheta\right)^{1/2},$$

$$\text{(XVI, 2—4)}$$

$$AP_2 = \left(r^2 + \left(\frac{l}{2}\right)^2 - lr\cos\vartheta\right)^{1/2} = r\left(1 + \frac{l^2}{4r^2} - \frac{l}{r}\cos\vartheta\right)^{1/2},$$

unde l reprezintă lungimea dipolului. Potenţialul $\varphi_{ab}^{ind.}$ devine:

$$\varphi_{ab}^{ind.} = -\frac{e_a e_b}{r}\left\{\left[1 - \left(\frac{l}{r}\cos\vartheta - \frac{l^2}{4r^2}\right)\right]^{-1/2} - \left[1 + \left(\frac{l}{r}\cos\vartheta + \frac{l^2}{4r^2}\right)\right]^{-1/2}\right\}.$$

$$\text{(XVI, 2—5)}$$

Dezvoltînd parantezele după formula binomului şi reţinînd numai termenii în l/r din dezvoltare (l fiind mic comparativ cu r), rezultă:

$$\varphi_{ab}^{ind.} = -\frac{e_a e_b}{r^2} l\cos\vartheta = -\frac{e_a \mu_b}{r^2}\cos\vartheta. \qquad \text{(XVI, 2—6)}$$

În loc de cos ϑ se poate introduce valoarea sa medie care este 1/2. Relaţia precedentă ia atunci forma mai simplă:

$$\varphi_{ab}^{\text{ind}} = -\frac{e_a \mu_b}{2r^2}. \qquad \text{(XVI, 2—7)}$$

Introducînd în locul momentului μ_b valoarea sa din (XVI, 2—2) se obţine o altă expresie a potenţialului de interacţie $\varphi_{ab}^{\text{ind}}$ dintre sarcina e_a şi momentul μ_b indus în molecula neutră b:

$$\varphi_{ab}^{\text{ind}} = -\frac{e_a^2 \alpha_b}{2r^4}. \qquad \text{(XVI, 2—8)}$$

Cînd a şi b sînt două molecule polare, cîmpul electric creat de fiecare moleculă va polariza învelişul electronic al celeilalte molecule, rezultînd între particule, conform ecuaţiei (XVI, 2—1), o interacţie de forma:

$$\varphi_{ab}^{\text{ind}} = -\frac{1}{2}(\alpha_1 F_2 + \alpha_2 F_1). \qquad \text{(XVI, 2—9)}$$

Cîmpul electric F se poate obţine din ecuaţia [1]:

$$F = -\operatorname{grad} \varphi,$$

în care potenţialul φ este dat de termenul al doilea $\frac{e_i r_i}{r^2} \cos \vartheta_i = \frac{\mu_i}{r^2} \cos \vartheta_i$ din dezvoltarea (XVI, 1—1). Renunţînd la indicele i, putem scrie consecutiv:

$$F = -\operatorname{grad} \varphi = -\operatorname{grad} \frac{\mu \cos \vartheta}{r^2} = -\frac{\partial}{\partial r}\left(\frac{\mu \cos \vartheta}{r^2}\right) e_r - \qquad \text{(XVI, 2—10)}$$

$$-\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial \vartheta}\left(\frac{\mu \cos \vartheta}{r^2}\right) e_\vartheta = \frac{\mu}{r^2}(2 \cos \vartheta\, e_r + \sin \vartheta\, e_\vartheta),$$

în care e_r şi e_ϑ sînt vectorii unitari corespunzători. Formînd pătratul cîmpului F, rezultă:

$$F^2 = \frac{\mu^2}{r^6}(1 + 3 \cos^2 \vartheta). \qquad \text{(XVI, 2—11)}$$

Variaţia cîmpului F cu unghiul ϑ fiind redusă, se poate lua o valoare care corespunde unei orientări medii, pentru care $\overline{\cos^2 \vartheta} = \frac{1}{3}$ cînd F^2 devine:

$$F^2 = 2\frac{\mu^2}{r^6}. \qquad \text{(XVI, 2—12)}$$

[1] Vol. I, 2, cap. V, ec. (V,1—12).

Introducînd acest rezultat în (XVI, 2—9) se obține expresia:

$$\varphi_{ab}^{\text{ind}} = -\frac{\alpha_1\mu_2^2 + \alpha_2\mu_1^2}{r^6}, \qquad \text{(XVI, 2—13)}$$

care corespunde potențialului de inducție a doi dipoli de polarizabilitățile α_1, α_2 și de momentele μ_1, μ_2.

Pe aceeași cale se poate obține, din ecuația (XVI, 1—1) potențialul de inducție datorat interacției dintre cuadrupolii permanenți. După medierea pentru toate orientările se obține expresia:

$$\varphi_{\text{cuadr.}}^{\text{ind}} = -\frac{3(\alpha_1\tau_2^2 - \alpha_2\tau_1^2)}{2R^8}, \qquad \text{(XVI, 2—14)}$$

în care τ este definit prin momentele principale de cuadrupol ϑ_i:

$$\tau^2 = \frac{1}{2}\sum_{i>j}(\vartheta_i - \vartheta_j)^2. \qquad \text{(XVI, 2—15)}$$

Spre deosebire de efectele de aliniere, efectele de inducție nu depind de temperatură. Dar ca și primele, ele nu pot reda intensitatea forțelor intermoleculare, în general, și nu pot explica existența acestor forțe între particulele gazelor rare. Numai interacțiile datorate dipolilor *temporari* aduc o contribuție majoră la forțele intermoleculare, efectelor de inducție rămînîndu-le un rol secundar.

3. FORȚE DE DISPERSIE

În teoria cuanto-mecanică a forțelor de dispersie, potențialul de interacție dintre două molecule apare în termenii perturbațiilor de ordinul al doilea [1]. Sînt numite *forțe de dispersie* fiindcă acești termeni sînt dați de expresiile tăriei oscilatorilor f_{jk} care apar în ecuațiile de dispersie a luminii [2].

În concepția clasică, forțele de dispersie rezultă din interacțiile multipolilor electrici momentani și cei pe care ei îi induc în moleculele vecine. Astfel, într-un moment, electronii dintr-o moleculă *a* ajung la o configurație în urma căreia această moleculă devine un dipol electric *instantaneu* (chiar cînd ea nu posedă un moment electric permanent). Acest dipol instantaneu induce un dipol în altă moleculă *b*. Din interacția dintre cei doi dipoli rezultă o forță de atracție între cele două molecule. Forța de dispersie este această forță instantanee de atracție, mediată pentru toate configurațiile instantanee ale electronilor din molecula *a*.

---

[1] F. London, *Z. phys. Chem.*, **B. 11**, 222 (1930); *Z. Physik*, 63, 245 (1930); *Trans. Faraday Soc.*, 33, 8 (1937); R. Eisenchutz, F. London, *Z. Physik*, 60, 491 (1930).

[2] Vol. I, 2, cap. XVIII, ec. (XVIII, 1—25).

Pentru a calcula potențialul de interacție al forțelor de dispersie vom urma o metodă clasică simplificată [1]. În acest scop, vom pleca de la ecuația de inducție (XVI, 2—13) în care însă momentele de dipol nu sînt statice ci provin de la dipoli oscilanți. Polarizabilitățile statice trebuie înlocuite deci prin valori dinamice corespunzătoare frecvențelor oscilatorilor [2]:

$$\alpha_1(\nu) = \frac{e^2/m}{4\pi^2(\nu_1^2 - \nu^2)}. \qquad \text{(XVI, 3—1)}$$

unde $\alpha_1(\nu)$ reprezintă polarizabilitatea unui electron oscilant de masă m, dintr-una din particule, a cărui frecvență, într-un cîmp alternativ de frecvență ν, este ν_1. Polarizabilitatea statică α_1^0 corespunde unui cîmp de frecvență $\nu = 0$:

$$\alpha_1^0 = \frac{e^2/m}{4\pi^2 \nu_1^2}, \quad \frac{e^2/m}{4\pi^2} = \alpha_1^0 \nu_1^2. \qquad \text{(XVI, 3—2)}$$

Din aceste relații rezultă:

$$\alpha_1(\nu) = \frac{\alpha_1^0 \nu_1^2}{\nu_1^2 - \nu^2}. \qquad \text{(XVI, 3—3)}$$

O ecuație similară se obține pentru un electron oscilant dintr-a doua particulă:

$$\alpha_2(\nu) = \frac{\alpha_2^0 \nu_2^2}{\nu_2^2 - \nu^2}. \qquad \text{(XVI, 3—4)}$$

Potențialul de interacție dintre cei doi oscilatori diferiți este dat de (XVI, 2—13):

$$\varphi_{disp} = -\frac{\alpha_1(\nu_1)\mu_2^2 + \alpha_2(\nu_2)\mu_1^2}{r^6}. \qquad \text{(XVI, 3—5)}$$

Pătratele momentelor trebuie înlocuite acum cu valorile medii ale tuturor fazelor de mișcare: $\mu_1^2 = e^2\overline{r_1^2}$. Pentru determinarea mediei pătrate a distanței r, vom egala energia potențială medie a oscilatorului cu jumătate din energia sa totală:

$$\frac{k_1}{2}\overline{r_1^2} = \frac{1}{2}\left(n + \frac{1}{2}\right) h\nu_1, \qquad \text{(XVI, 3—6)}$$

cealaltă jumătate fiind de natură cinetică. Pentru starea fundamentală a oscilatorului, $n = 1$ și relația precedentă devine:

$$k_1\overline{r_1^2} = \frac{3}{2} h\nu_1. \qquad \text{(XVI, 3—7)}$$

[1] Pentru metoda bazată pe modelul lui Drude: J. O. Hirschfelder, C. F. Curtiss, R. B. Bird, op. cit., p. 956.

[2] Vol. I, 2, cap. XVIII, ec. (XVIII,1—8).

Din (VII, 4—4) rezultă:

$$4\pi^2 m\nu_1^2 = k_1 \qquad \text{(XVI, 3—8)}$$

și ținînd seamă de definiția polarizării statice din (XVI, 3—2) se obține relația:

$$k_1 = \frac{e^2}{\alpha_1^0}. \qquad \text{(XVI, 3—9)}$$

Din (XVI, 3—7) și (XVI, 3—9) se obține media $\overline{r_1^2}$:

$$\overline{r_1^2} = \frac{3\,h\alpha_1^0\nu_1}{2e^2}. \qquad \text{(XVI, 3—10)}$$

Deci:

$$\mu_1 = \frac{3h\alpha_1^0\nu_1}{2}. \qquad \text{(XVI, 3—11)}$$

O expresie asemănătoare se obține pentru μ_2.

$$\mu_2 = \frac{3h\alpha_2^0\nu_2}{2}. \qquad \text{(XVI, 3—12)}$$

Rezultă astfel următoarea expresie pentru potențialul de interacție:

$$\varphi_{disp} = -\frac{3h}{2r^6}(\alpha_1\alpha_2^0\nu_2 + \alpha_2\alpha_1^0\nu_1).$$

Înlocuind polarizabilitățile α_1 și α_2 prin valorile lor din (XVI, 3—3) și (XVI, 3—4) rezultă:

$$\varphi_{disp} = -\frac{3h}{2r^6}\left(\frac{\alpha_1^0\alpha_2^0\nu_1^2\nu_2}{\nu_1^2-\nu^2} + \frac{\alpha_1^0\alpha_2^0\nu_1\nu_2^2}{\nu_2^2-\nu^2}\right) = -\frac{3h}{2r^6}\alpha_1^0\alpha_2^0\nu_1\nu_2\left(\frac{\nu_1}{\nu_1^2-\nu^2} + \frac{\nu_2}{\nu_2^2-\nu^2}\right). \qquad \text{(XVI, 3—13)}$$

Cum $\nu_1^2 - \nu^2 \sim \nu_1^2 - \nu_2^2$ și $\nu_2^2 - \nu^2 \sim \nu_2^2 - \nu_1^2 = -(\nu_1^2 - \nu_2^2)$ paranteza devine:

$$\frac{1}{\nu_1 + \nu_2},$$

iar ecuația precedentă ia forma:

$$\varphi_{disp} = -\frac{3h}{2r^6}\alpha_1^0\alpha_2^0\nu_1\nu_2\frac{1}{\nu_1+\nu_2}. \qquad \text{(XVI, 3—14)}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Dacă cele două particule sînt identice, $\nu_1 = \nu_2 = \nu$; $\alpha_1^0 = \alpha_2^0 = \alpha_0$ şi expresia potenţialului devine:

$$\varphi_{disp} = -\frac{3h}{4r^6}\alpha_0^2\nu. \qquad \text{(XVI, 3—15)}$$

Constantele α_0, ν din această formulă pot fi deduse din măsurători experimentale: α_0 din refracţia moleculară (indicele de refracţie) extrapolată la lungimi mari de undă [1]) iar ν din fenomenul de dispersie a luminii [2]).

În cazul general cînd particula constă din $f_1, f_2, \ldots f_i \ldots$ electroni oscilanţi, ale căror frecvenţe de vibraţie sînt $\nu_1, \nu_2, \ldots, \nu_i$, polarizabilitatea $\alpha(\nu)$ devine:

$$\alpha(\nu) = \frac{e^2/m}{4\pi^2}\sum_i \frac{f_i}{\nu_i^2 - \nu^2}. \qquad \text{(XVI, 3—16)}$$

Numărul f reprezintă *tăria oscilatorilor* [2]). Urmînd calea de mai sus în efectuarea calculelor, se obţine succesiv

$$\alpha_1^0 = \frac{e^2/m}{4\pi^2}\sum_i \frac{f_i}{\nu_i^2}, \qquad \alpha_2^0 = \frac{e^2/m}{4\pi^2}\sum_j \frac{f_j}{\nu_j^2}. \qquad \text{(XVI, 3—17)}$$

Prin indicii i şi j s-au notat mărimile provenite de la cele două particule. De asemenea:

$$\mu_1^2 = \sum_i \mu_i^2, \quad \mu_2^2 = \sum_j \mu_j^2. \qquad \text{(XVI, 3—18)}$$

Pentru potenţialul de dispersie φ_{disp} se obţine finalmente expresia:

$$\varphi_{disp} = -\frac{3he^4}{32\pi^4 m^2 r^6}\sum_i\sum_j \frac{f_i f_j}{\nu_i\nu_j(\nu_i + \nu_j)} = -\frac{2}{3hr^6}\sum_i\sum_j \frac{\mu_i^2\mu_j^2}{\nu_i + \nu_j}. \qquad \text{(XVI, 3—19)}$$

În mecanica cuantică mărimile ν_i, μ_i, f_i definite mai sus pe un model fizic, au următoarele semnificări:

$$\nu_i = \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_0}{h}, \quad \mu_k = e\int \psi_0 \sum_i r_k\psi_i \, d\tau, \quad f_i = \frac{8\pi^2 m\nu_i\mu_i^2}{3h^2}, \qquad \text{(XVI, 3—20)}$$

i caracterizînd un set de stări cuantice staţionare, cu nivelele ε_i de energie şi ψ_i funcţii de undă; r_k reprezintă coordonatele electronului k. Frecvenţele proprii ν_i ale oscilatorilor armonici din modelul fizic se identifică acum cu diferitele frecvenţe de absorbţie ale particulei în starea sa fundamentală. Tăria oscilatorilor f poate fi dedusă din intensităţile liniilor spectrale corespunzătoare care reprezintă numărul oscilatorilor clasici ν_i, obişnuit fracţionar. De menţionat că ecuaţiile (XVI, 3—15) şi (XVI, 3—19) sînt identice cu cele obţinute prin metode cuantomecanice de calcul.

---

[1]) Vol. I, 2, §. V, 4.

[2]) Vol. I, 2, §. XVIII, 1.

Deoarece lipsesc, în general, datele necesare pentru a putea pune în valoare ecuația (XVI, 3—19), au fost propuse alte formule mai simple pentru evaluarea potențialului de dispersie φ_{disp}. Dintre acestea vom menționa formula lui Slater și Kirkwood [1] :

$$\varphi_{disp} = -\frac{3he}{4\pi m^{1/2} r^6} \frac{\alpha_1 \alpha_2}{(\alpha_1 N_1)^{1/2} + (\alpha_2 N_2)^{1/2}}, \qquad \text{(XVI, 3—21)}$$

în care N reprezintă numărul electronilor particulei. Dacă particulele sînt identice, $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha$, $N_1 = N_2 = N$ și expresia precedentă ia forma :

$$\varphi_{disp} = -\frac{3he}{8\pi m^{1/2} r^6} \frac{\alpha^{3/2}}{N^{1/2}}. \qquad \text{(XVI, 3—22)}$$

Au fost propuse și alte formule pentru interacția de dispersie pe care nu le menționăm [2]. Dacă moleculele nu au simetrie sferică, forțele de dispersie depind de orientarea moleculelor și de distanța dintre ele. În calculele curente, asimetria moleculelor este însă neglijată.

Un fenomen care se cade să fie menționat este *efectul de întîrziere*, datorat vitezei finite de propagare a acțiunilor electromagnetice. Cînd o moleculă a formează un dipol instantaneu, acesta induce un moment electric într-o a doua moleculă b numai după un timp egal cu r_{ab}/c (r_{ab} fiind distanța dintre cele două molecule, c viteza de propagare a luminii). Acțiunea dipolului indus se reîntoarce la dipolul instantaneu din prima moleculă după intervalul total de timp $2r_{ab}/c$. Dar în acest răstimp, dipolul instantaneu și-a schimbat atît valoarea cît și direcția, iar ca urmare potențialul de interacție s-a redus. Dacă moleculele sînt separate printr-o distanță mare, potențialul real de dispersie apare cu mult mai mic decît cel calculat cu ajutorul ecuațiilor deduse mai înainte. Calculele cuanto-mecanice efectuate de Casimir și Polder [3] conduc la corectarea ecuației (XVI, 3—15) cu un factor g :

$$\varphi_{disp} = -g\left(\frac{3h\alpha_0^2\nu}{4r^6}\right), \qquad \text{(XVI, 3—23)}$$

care variază de la unitate, pentru $r \ll \lambda_0$, la $23\lambda_0/6\pi^2 r$ pentru $r \gg \lambda_0$, λ_0 fiind lungimea de undă a radiației corespunzătoare. Pentru distanțe intermoleculare intermediare g este dat în figura XVI—5. Cum $\lambda_0 \approx 1\,200$ Å,

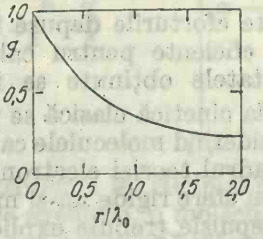


Fig. XVI—5. — Factorul de corecție pentru efectul de întîrziere.

[1] J. C. Slater, J. G. Kirkwood, *Phys. Rev.*, 37, 682 (1931).

[2] Pentru amănunte : H. S. Taylor, S. Glasstone, „A Treatise on Physical Chemistry", II, Toronto, New York, London, 1952, p. 300. J. O. Hirschfelder, C. F. Curtiss, R. B. Biron, op. cit., p. 964—982. I. G. Murgulescu, S. Trestianu, op. cit., p. 775—776.

[3] H. B. G. Casimir, D. Polder, *Phys. Rev.*, 73, 360 (1938).

efectul de întîrziere devine important la distanţe intermoleculare de 200—300 Å. Neglijabil pentru interacţiile dintre moleculele mici, efectul de întîrziere este important pentru polimeri şi molecule mari.

În încheiere, redăm în tabloul XVI—1, valorile componentelor forţelor intermoleculare de atracţie pentru cîteva gaze formate din molecule simple [1].

TABLOUL XVI—1

Componentele forţelor intermoleculare de atracţie, pentru cîteva gaze

Gazul	$\mu \cdot 10^{18}$ u.e.s.	$\alpha \cdot 10^{24}$ cm^3	$h\nu$ eV	Efectul de orientare $\frac{2\mu^4}{3\times 293^\circ K}$ erg · cm^6	Efectul de inducţie $2\mu^2\alpha \cdot 10^{60}$ erg · cm^6	Efectul de dispersie $\frac{3}{4} h\alpha^2\nu \cdot 10^{60}$ erg · cm^6
CO	0,12	1,99	14,3	0,0034	0,057	67,5
HI	0,38	5,4	12	0,35	1,68	382
HBr	0,78	3,58	13,3	6,2	4,05	176
HCl	1,03	2,63	13,7	18,6	5,4	105
NH_3	1,5	2,21	16	84	10	93
H_2O	1,84	1,48	18	190	10	47

În ultimele trei coloane sînt daţi coeficienţii care înmulţesc distanţa r^{-6}. Efectul de orientare este calculat cu ajutorul ecuaţiei (XVI, 1—19), efectul de inducţie, din ecuaţia (XVI, 2—13) iar efectul de dispersie, din (XVI, 3—15). În coloanele precedente sînt date mărimile utilizate în calcule.

Din tablou rezultă că interacţiile de dispersie sînt cele mai intense, chiar şi pentru majoritatea gazelor formate din molecule polare. Efectului de inducţie îi revin în general valori minore. În gazele formate din molecule nepolare, interacţiile moleculare de atracţie se reduc la forţele de dispersie.

4. FORŢE INTERMOLECULARE DE REPULSIE

Cu toate eforturile depuse în ultimele decenii în vederea elaborării unor metode eficiente pentru calcularea forţelor intermoleculare de repulsie, rezultatele obţinute se menţin modeste.

În teoria cinetică clasică se ţine seamă de forţele intermoleculare de repulsie, considerînd moleculele ca sfere rigide impenetrabile, de raze determinate. În cadrul teoriei electronice a atomilor şi moleculelor, asimilarea moleculelor cu sfere rigide nu-şi mai găseşte justificarea şi forţele intermoleculare de repulsie trebuie explicate prin interacţii electrostatice dintre electroni şi nuclee. O asemenea explicaţie a reieşit din teoria lui Heitler şi

[1] F. London, *Trans. Faraday Soc.*, 33, 8 (1937); H. S. Taylor, S. Glasstone, op. cit. II, p. 301.

London privitoare la formarea moleculei de hidrogen [1]. Cînd doi atomi de hidrogen se apropie, iar cei doi electroni care le aparțin au spin paralel, stării sistemului îi corespund funcții de undă antisimetrice; în acest caz densitatea electronilor între nuclee este redusă, rezultînd o repulsie permanentă între cele două nuclee. Cînd distribuțiile de sarcină din doi atomi sau molecule se acoperă parțial, repulsiile dintre electroni produc de asemenea interacții de repulsie. La apropierea moleculelor, forțele de repulsie dintre distribuțiile lor de sarcini provin deci atît din repulsia dintre nuclee cît și din repulsia dintre electroni.

Forța $F_{\alpha x}$ care acționează asupra unui nucleu α, în direcția x, la apropierea a două molecule, este dată de teorema lui Hellmann-Feynman [2]:

$$F_{\alpha x} = -\frac{\partial}{\partial x_\alpha}\left(\sum_\beta{}' \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{r_{\alpha\beta}}\right) + \int \rho\, E_{\alpha x}\, \mathrm{d}\tau. \qquad \text{(XVI, 4—1)}$$

$E_{\alpha x}$ reprezintă cîmpul electric în direcția x, produs de nucleul α în poziția electronului i, iar ρ densitatea de sarcină electronică într-un punct, dată de expresia:

$$\rho = n \int \overset{*}{\psi}\, \psi\, \mathrm{d}\tau_1 \mathrm{d}\tau_2 \ldots \mathrm{d}\tau_n, \qquad \text{(XVI, 4—2)}$$

n fiind numărul electronilor.

Potrivit acestei teoreme, forța care acționează asupra unui nucleu α (considerat imobil) dintr-un sistem de nuclee și electroni, este forța electrostatică clasică exercitată asupra sa de celelalte nuclee β și de distribuția electronică de sarcină ρ a tuturor electronilor.

Din teorema lui Hellmann-Feynman rezultă că două nuclee se atrag dacă între ele există o concentrare de electroni care să atragă ambele nuclee. Cînd densitatea electronilor dintre nuclee descrește, acestea se resping.

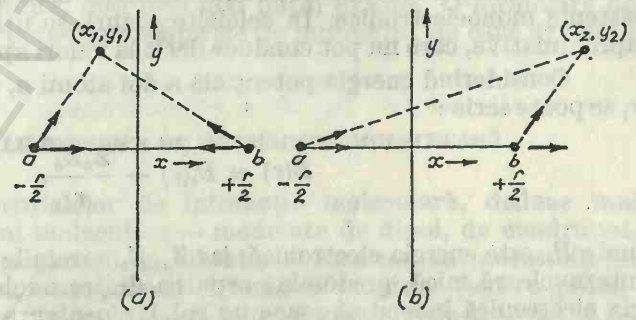


Fig. XVI—6. — Legătura (a) și antilegătura (b).

O prezentare intuitivă a sensului teoremei lui Hellmann-Feynman a fost dată de Berlin [3]. Să considerăm, spre exemplu, o moleculă biatomică, formată din nucleele a, b: fig. XVI—6. Fie r distanța internucleară și un

[1] Vol. I, 1, p. 299.
[2] Demonstrația teoremei este redată în Apendice XIV.
[3] T. Berlin, *J. Chem. Phys.*, **19**, 208 (1951).

punct (x_1, y_1) din norul electronic. Un electron localizat în punctul (x_1, y_1) exercită o forță electrostatică asupra nucleului a, a cărei componentă în direcția x tinde să-l apropie de nucleul b. La fel, forța exercitată asupra nucleului b are o componentă în direcția $-x$, care tinde să apropie nucleul b de nucleul a. Electronul din punctul $(x_1\, y_1)$ mijlocește deci atracție între cei doi atomi pe care-i leagă în moleculă : electronul din (x_1, y_1) este un *electron liant.* Să considerăm, în continuare, situația în care un electron se găsește în $(x_2 y_2)$. În acest caz, forța exercitată de electron împinge ambele nuclee în direcția x. Dacă componenta forței F_{bx} care acționează asupra nucleului b în direcția x este mai mare decît componenta forței F_{ax} exercitată asupra nucleului a în aceeași direcție, forța $(F_{bx} - F_{ax})$ tinde să separe cele două nuclee. Electronul din $(x_2 y_2)$ cauzează repulsie între cele două nuclee și tinde, prin aceasta, să desfacă molecula : este un *electron antiliant.*

Din aceste considerații rezultă că forțele intermoleculare de repulsie stau în strînsă legătură cu *forțele* chimice de *schimb* care condiționează legătura covalentă [1]. Calculul potențialului de repulsie reclamă determinarea energiei sistemului în funcție de distanțele internucleare $r_{\alpha\beta}$. În acest scop se face frecvent apel la aproximația Born-Oppenheimer [2], deși erorile pe care le cauzează nu sînt totdeauna neglijabile. Utilizînd această aproximație energia E a unui sistem format din două molecule se calculează din relația :

$$E = \frac{\int \overset{*}{\psi} H_e \psi \, d\tau}{\int \overset{*}{\psi} \psi \, d\tau}. \qquad \text{(XVI, 4—3)}$$

Distanțele internucleare intervin ca parametri în funcția de undă ψ și în hamiltonianul electronic H_e. Pentru a obține rezultate exacte ar trebui utilizate funcții de undă electronice exacte, ceea ce este posibil numai în sisteme monoelectronice. În celelalte cazuri, se utilizează funcții de undă aproximative, care nu pot conduce decît la valori aproximative ale energiei.

Considerînd energia potențială a doi atomi a, b separați prin distanța r, se poate scrie :

$$E(r) = E_e(r) + \frac{Z_a Z_b}{r}, \qquad \text{(XVI, 4—4)}$$

unde E_e este energia electronică, iar Z_a, Z_b sarcinile nucleelor. La distanță internucleară mică, predomină repulsia dintre nuclee. Cînd r crește, energia electronică începe să joace un rol, iar pentru a descrie acest efect, E_e poate fi dezvoltat în serie de puteri ale distanței r :

$$E_e(r) = E_0 + a_2 r^2 + a_3 r^3 + a_4 r^4 + \ldots \qquad \text{(XVI, 4—5)}$$

[1] Vol. I, 1, p. 386.
[2] Vol. I, 1, p. 373.

În această expresie $E_e(0) = E_0$ este energia atomului *unitar* [1] cu sarcina nucleară $Z = Z_a + Z_b$, iar $a_2, a_3, \ldots$ reprezintă proprietățile atomului unitar care ar urma să fie determinate teoretic. Energia de repulsie poate fi reprezentată cu succes printr-o exponențială simplă :

$$E(r) = C\,e^{-\alpha r}, \qquad \text{(XVI, 4—6)}$$

unde C și α sînt constante. Pentru a stabili o legătură între această exponențială și ecuațiile (XVI, 4—4) și (XVI, 4—5) Buckingham [2] a propus expresia :

$$E(r) = \frac{Z_a Z_b}{r}\, p(r) e^{-\alpha r}, \qquad \text{(XVI, 4—7)}$$

în care p este un polinom în r :

$$p(r) = p_1 r + p_2 r^2 + p_3 r^3 + \ldots \qquad \text{(XVI, 4—8)}$$

Dacă exponentul α este dat și coeficienții $E_0, a_2, a_3, \ldots$ sînt cunoscuți din proprietățile atomului unitar, ei pot fi utilizați pentru a înlocui constanta C din (XVI, 4—6) și extinde domeniul de aplicare al ecuației (XVI, 4—6).

Au fost făcute mai multe încercări în această direcție [3]. Se pare însă că numai coeficientul a_2 a putut fi calculat cu acuratețe, ceea ce nu este suficient. Atomul unitar care servește ca punct de plecare în calcule nu corespunde unei stări fundamentale ci la stări excitate.

Pentru avantaje matematice se preferă adesea, în locul formulei (XVI, 4—8), o expresie de forma :

$$\varphi_{rep} = \frac{a}{r^n}, \qquad \text{(XVI, 4—9)}$$

în care a și n sînt constante, deși este mai puțin exactă. O formulare de acest fel se întîlnește în potențiale empirice de interacție, de care urmează să ne ocupăm mai jos.

5. POTENȚIALE EMPIRICE DE INTERACȚIE MOLECULARĂ

În expresiile potențialelor de interacție moleculară, deduse mai înainte, figurează mărimi moleculare — momente de dipol, de cuadrupol, polarizabilități, frecvențe proprii de vibrație — care nu sînt accesibile în toate cazurile. De aceea, s-au propus și formule empirice pentru potențialele interacțiilor dintre molecule. La alegerea formulei care ar urma să fie utilizată în calcule hotărăsc doi factori : exactitatea rezultatelor și dificultățile matematice implicate de mînuirea formulei.

---

[1] Vol. I, 1, p. 432.

[2] A. D. Buckingham, *Trans. Faraday Soc.*, 54, 453 (1958).

[3] W. Byers Brown, „Intermolecular Forces. Discussions of the Faraday Soc.", 40, 1965, p. 140.

Potențialele empirice pot fi împărțite în *potențiale independente de unghiuri* și *potențiale care depind de unghiuri*. Vom începe cu primele care sînt cele mai simple. Dependența primelor 8 din acestea de distanța intermoleculară este reprezentată grafic în figura XVI—7.

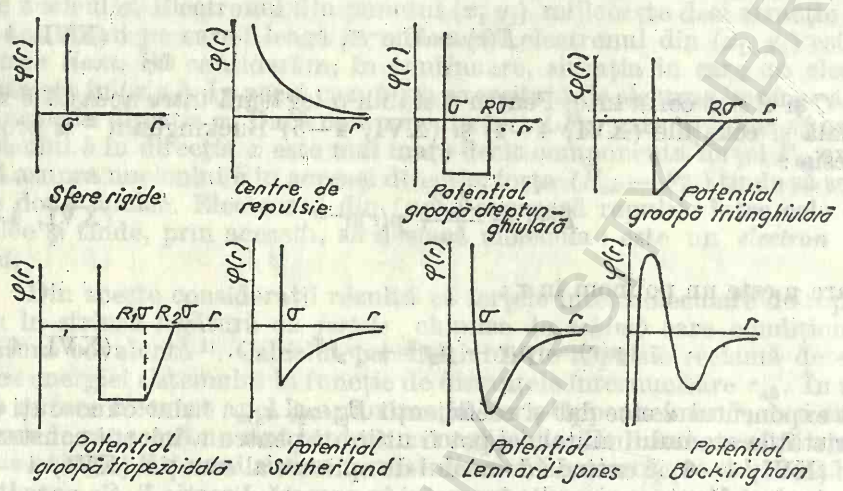


Fig. XVI—7. — Reprezentarea cîtorva potențiale de interacție empirice.

Potențialul de interacție *dintre moleculele sferice, rigide, nedeformabile* este caracterizat prin condițiile :

$$\varphi(r) = \infty \qquad \text{cînd } r < \sigma,$$
$$\varphi(r) = 0 \qquad \text{cînd } r > \sigma, \qquad \text{(XVI, 5—1)}$$

σ fiind diametrul molecular. Acest model se bazează pe o idee simplistă despre forțele de repulsie dintre molecule. Este utilizat în calcule preliminare, de orientare.

Potențialul de interacție dintre molecule asimilabile *centrelor punctiforme de repulsie* este dat de o formulă identică cu (XVI, 4—9) :

$$\varphi(r) = \frac{a}{r^m}. \qquad \text{(XVI, 5—2)}$$

Exponentul m, numit exponent de repulsie, are valori cuprinse între 9 și 15 pentru cele mai multe molecule. Acest potențial este utilizat tot în calcule preliminare, în care este nevoie de o funcție potențial diferențiabilă.

Potențialul în formă de *groapă dreptunghiulară* este caracterizat prin condițiile :

$$\varphi(r) = \infty \qquad \text{cînd } r < \sigma$$
$$\varphi(r) = -\varepsilon \qquad \text{cînd } \sigma < r < R\sigma \qquad \text{(XVI, 5—3)}$$
$$\varphi(r) = 0 \qquad \text{cînd } r > R\sigma$$

Modelul reprezintă sfere rigide cu diametrul σ, înconjurate de o regiune sferică atractivă de intensitatea ε, care se întinde pînă la distanța $R\,\sigma$. Ținînd seama de existența forțelor intermoleculare atît de atracție cît și de repulsie și conținînd parametrii ajustabili, modelul poate duce uneori la rezultate acceptabile, chiar pentru molecule complexe.

Potențialul în formă de *groapă triunghiulară* [1] :

$$\varphi(r) = \infty \qquad \text{cînd } r < \sigma,$$

$$\varphi(r) = -\frac{\varepsilon\left(R - \frac{r}{\sigma}\right)}{R-1}, \quad \text{cînd } \sigma < r < R\sigma, \qquad \text{(XVI, 5—4)}$$

$$\varphi(r) = 0 \qquad \text{cînd } r > R\sigma$$

este mai corect decît potențialul precedent deoarece permite ca partea atractivă de potențial să scadă gradat cu distanța intermoleculă și nu brusc.

Potențialul în formă de groapă *trapezoidală* [2] :

$$\varphi(r) = \infty \qquad \text{cînd } r < \sigma,$$

$$\varphi(r) = -\varepsilon \qquad \text{cînd } \sigma < r < R_1\sigma,$$

$$\varphi(r) = -\frac{\varepsilon\left(R_2 - \frac{r}{\sigma}\right)}{R_2 - R_1}, \quad \text{cînd } R_1\sigma < r < R_2\sigma, \qquad \text{(XVI, 5—5)}$$

$$\varphi(r) = 0 \qquad \text{cînd } r > R_2\sigma$$

este considerat ca exemplu de flexibilitate, obținută prin combinarea celor două modele precedente. Conține 4 parametri ajustabili, ceea ce permite o mai ușoară adaptare la datele experimentale.

Potențialul lui Sutherland :

$$\varphi(r) = \infty \qquad \text{cînd } r < \sigma,$$

$$\varphi(r) = -\frac{b}{r^n} \qquad \text{cînd } r > \sigma. \qquad \text{(XVI, 5—6)}$$

Este potențialul de interacție a unor molecule sferice rigide, de diametrul σ, care se atrag invers proporțional cu o putere n a distanței r care le separă.

---

[1] T. Nagamya, *Proc. Phys. Math. Soc. Japan*, 22, 705, 1034 (1940). E. A. Mason, T H.. Spurling, „The Virial Equation of State", London, New York, Paris, 1969, p. 194.

[2] E. A. Mason, T. H. Spurling, op. cit., p. 196.

Potențialul lui Lennard-Jones :

$$\varphi(r) = \frac{a}{r^m} - \frac{b}{r^n}. \qquad \text{(XVI, 5—7)}$$

Primul termen reprezintă potențialul de repulsie, iar al doilea, potențialul de atracție. Constantele a, b pot fi exprimate în funcție de mărimi moleculare ținînd seamă de următoarele condiții :

— Cînd $r = \sigma$, atracția și repulsia se compensează și $\varphi(\sigma) = 0$. Deci :

$$\frac{a}{\sigma^m} - \frac{b}{\sigma^n} = 0.$$

Rezolvînd în raport cu b se obține :

$$b = a\frac{\sigma^n}{\sigma^m}.$$

Ținînd seamă de acest rezultat, ecuația (XVI, 5—7) devine :

$$\varphi(r) = \frac{a}{\sigma^m}\left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^m - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^n\right]. \qquad \text{(XVI, 5—8)}$$

— Pentru a determina constanta a se apelează la o a doua condiție, potrivit căreia, la o distanță intermoleculară r_0, potențialul de atracție are valoarea maximă — ε. Atunci :

$$\left(\frac{\mathrm{d}\varphi}{\mathrm{d}r}\right)_{r=r_0} = 0.$$

Diferențiind relația (XVI, 5—7) și efectuînd simplificările rezultă :

$$\frac{\sigma}{r_0} = \left(\frac{n}{m}\right)^{1/m-n}.$$

Introducînd această valoare în (XVI, 5—7), egalînd raportul $\frac{\sigma}{r}$ cu $\frac{\sigma}{r_0}$ și potențialul $\varphi(r_0)$ cu $-\varepsilon$, se obține constanta a :

$$a = \left(\frac{m}{n}\right)^{n/m-n}\frac{m}{m-n}\sigma^m. \qquad \text{(XVI, 5—9)}$$

Înlocuind constanta a în (XVI, 5—8), rezultă ecuația care, în afară de exponenții m și n, conține numai mărimi moleculare :

$$\varphi(r) = \left(\frac{m}{n}\right)^{n/m-n}\frac{m}{m-n}\varepsilon\left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^m - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^n\right]. \qquad \text{(XVI, 5—10)}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Mai frecvent se utilizează așa-numitul potențial Lennard-Jones (6—12) în care $m = 12$, $n = 6$. În acest caz ecuația precedentă devine:

$$\varphi(r) = 4\varepsilon\left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{6}\right]. \qquad \text{(XVI, 5—11)}$$

Atracția, invers proporțională cu a șasea putere a distanței intermoleculare r, reprezintă interacția de inducție. Contribuția repulsiei la funcția potențial este exprimată printr-o putere a distanței r, în care exponentul 12 este preferat pentru avantaje matematice. Pentru unele substanțe se dovedesc mai adecvați alți exponenți.

Potențialul lui Lennard-Jones (6—12) reprezintă cu succes interacții dintre molecule sferice nepolare. Se va bucura de o largă utilizare în capitolele următoare.

Potențialul lui Morse poate fi scris sub forma:

$$\varphi(r) = D\,[1 - e^{-a(r-r_e)}]^2, \qquad \text{(XVI, 5—12)}$$

în care r_e este distanța intermoleculară de echilibru, iar D și a sînt constante. Ridicînd la pătrat și neglijînd unitatea față de exponențiale, se obține o altă expresie a potențialului lui Morse:

$$\varphi(r) = D\,[e^{-2a(r-r_e)} - 2e^{-a(r-r_e)}]. \qquad \text{(XVI, 5—13)}$$

Este un potențial de interacție dintre doi atomi și un model rezonabil pentru gaze formate din molecule monoatomice.

Potențialul lui Buckingham:

$$\varphi(r) = be^{-ar} - \frac{c}{r^6} - \frac{c'}{r^8} \qquad \text{(XVI, 5—14)}$$

conține 4 parametri ajustabili și include interacții de inducție dipol-dipol și dipol-cuadrupol; contribuția repulsivă este reprezentată prin exponențială. Redă mai exact realitatea decît potențialul lui Lennard-Jones dar în calculele numerice ridică dificultăți mai mari.

Potențialul lui Buckingham-Corner:

$$\varphi(r) = be^{-ar/r_m} - \left(\frac{c}{r^6} - \frac{c'}{r^8}\right)e^{-4\left(\frac{r_m}{r}-1\right)}, \quad \text{cînd } r \ll r_m,$$

$$\varphi(r) = be^{-ar/r_m} - \left(\frac{c}{r^6} - \frac{c'}{r^8}\right), \quad \text{cînd } r \gg r_m, \qquad \text{(XVI, 5—15)}$$

unde :

$$b = \left[-\varepsilon + (1+\beta)\frac{c}{r_m^6} \right] e^{\alpha},$$

$$c = \frac{\varepsilon \alpha \, r_m^6}{\alpha(1+\beta) - 6 - 8\beta},$$

$$c' = \beta \, r_m^2 c.$$

Este o funcție complicată de r, cu 4 parametri ajustabili în care r_m este valoarea distanței r la energia minimă ε, iar $\beta = c' r_m^{-8} / c r_m^{-6}$. Acest potențial include interacții de inducție dipol-dipol, dipol-cuadrupol și un termen exponențial de repulsie. Avînd 4 constante ajustabile, aplicarea sa duce la rezultate care concordă bine cu experiența dar este o funcție greu de mînuit în calculele numerice.

Potențialul lui Buckingham modificat :

$$\varphi(r) = \frac{\varepsilon}{1 - \frac{6}{\alpha}} \left[\frac{6}{\alpha} e^{\left(1 - \frac{r}{r_m}\right)} - \left(\frac{r_m}{r}\right)^6 \right], \quad \text{cînd } r \gg r_{max},$$

$$\varphi(r) = \infty \qquad \text{„ } r \ll r_{max}, \qquad \text{(XVI, 5—16)}$$

conține numai 3 parametri ajustabili ε, r_m și α care au aceeași semnificare ca și în potențialul precedent ; raportul $\frac{r_{max}}{r_m}$ este dat de cea mai mică rădăcină a ecuației transcendente :

$$\left(\frac{r_{max}}{r_m}\right)^7 e^{\left(1 - \frac{r_{max}}{r_m}\right)} = 1. \qquad \text{(XVI, 5—17)}$$

r_{max} este valoarea distanței r pentru care $\varphi(r)$ prezintă un (fals) maximum. Interacția de inducție dipol-cuadrupol lipsește din expresia potențialului. De efectul său se ține seama printr-o mică schimbare în valoarea parametrului α.

Potențialele dependente de unghiuri sînt mai complicate. Așa este potențialul de interacție dintre *molecule* asimilabile cu *elipsoizi rigizi, nedeformabili* sau cu *cilindri* terminați prin hemisfere (potențialul lui Kihara).

Potențialul lui Keesom :

$$\varphi(r, \vartheta_a, \vartheta_b, \varphi_b - \varphi_a) = \infty \qquad \text{cînd } r < \sigma, \qquad \text{(XVI, 5—18)}$$

$$\varphi(r, \vartheta_a, \vartheta_b, \varphi_b - \varphi_a) = -\frac{\mu_a \mu_b}{r^3} g(\vartheta_a, \vartheta_b, \varphi_b - \varphi_a) \quad \text{cînd } r > \sigma,$$

unde:

$$g(\vartheta_a, \vartheta_b, \varphi_b - \varphi_a) = 2\cos\vartheta_a \cos\vartheta_b - \sin\vartheta_a \sin\vartheta_b \cos(\varphi_b - \varphi_a)$$

este potențialul de interacție dintre molecule asimilabile cu sfere rigide, de diametru egal cu σ, care conțin dipoli punctiformi de moment μ. Include forțe atractive dipol-dipol și forțe repulsive de distanță scurtă ($r < \sigma$). Este utilizabil pentru calcule preliminare, de încercare.

Potențialul lui Stockmayer:

$$\varphi(r, \vartheta_a, \vartheta_b, \varphi_b - \varphi_a) = 4\varepsilon\left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{6}\right] - \frac{\mu_a\mu_b}{r^3} g(\vartheta_a, \vartheta_b, \varphi_b - \varphi_a) \qquad \text{(XVI, 5—19)}$$

este o combinare între potențialul lui Lennard-Jones și potențialul de interacție dintre doi dipoli punctiformi. Funcția g are semnificația din (XVI, 5—18). Descrie corect interacția dintre moleculele polare pentru care interacțiile multipolilor superiori au valori neglijabile.

Să menționăm, în încheiere, și așa-numitul *potențial general* de interacție, propus de Boys și Shavitt [1], care conține un număr nelimitat de parametri ajustabili:

$$\varphi(r) = \frac{4\varepsilon}{(\overset{*}{r}{}^2 + B^2)^3} \sum_{i=0}^{\infty} C_{2i}[\overset{*}{r}{}^{2i} e^{A(1-\overset{*}{r})} - 1], \qquad \text{(XVI, 5—20)}$$

unde $\overset{*}{r} = \frac{r}{\sigma}$, iar A, B și C_{2i} sînt constante ajustabile; mărimile ε, σ au semnificările obișnuite.

Dymond, Rigby și Smith [2] au utilizat o sumă cu 5 constante „universale", care, așa cum arată experiența, își mențin valoarea pentru numeroase gaze:

$$\varphi(r) = \varepsilon\left[0{,}331\left(\frac{r_m}{r}\right)^{28} - 1{,}2584\left(\frac{r_m}{r}\right)^{24} + 2{,}07151\left(\frac{r_m}{r}\right)^{18} - \right.$$

$$\left. - 1{,}74452\left(\frac{r_m}{r}\right)^{8} - 0{,}39950\left(\frac{r_m}{r}\right)^{6}\right]. \qquad \text{(XVI, 5—21)}$$

Numai ε și r_m au valori diferite pentru diferitele gaze. Termenii în r^{-8} și r^{-6} au bază teoretică; ceilalți sînt empirici.

---

[1] S. F. Boys, I. Shavitt, *Proc. Roy. Soc.* A. **254**, 487, 499 (1960).
E. A. Mason, T. H. Spurling, op. cit., p. 231.

[2] J. H. Dymond, M. Rigby, E. B. Smith, *J. Chem. Phys.*, **42**, 2801 (1965).
E. A. Mason, T. H. Spurling, op. cit., p. 231.

Capitolul XVII

ECUAȚII DE STARE. ECUAȚIA LUI VAN DER WAALS

Ecuația de stare a unui gaz reprezintă o relație matematică între mărimile sale de stare la echilibru — presiune, volum, temperatură — la care se mai poate adăuga masa, exprimată prin numărul de moli. Pentru gazele perfecte, ecuația de stare este dată de expresia (I, 1—4). Gazelor reale, care prezintă abateri de la comportarea gazelor perfecte, le revin ecuații de stare mai complicate. Dar la limită, pentru densități foarte mici, abaterile dispar și ecuațiile de stare trebuie să ia forma ecuației gazelor perfecte. Această condiție justifică încercarea de a elabora ecuații pentru gazele reale prin modificări adecvate aduse ecuației gazelor perfecte. Pentru determinarea acestor modificări au fost dezvoltate două direcții de cercetare, fundamental diferite. În prima din acestea, modificările sînt deduse din considerații teoretice despre moleculele gazului (privind dimensiunile moleculelor, forțele intermoleculare...). În cealaltă direcție sînt folosite date experimentale pentru *a potrivi* o ecuație care să redea comportarea gazului. Ecuațiile obținute pe prima cale reprezintă *ecuații de stare teoretice*, raționale; celelalte sînt *ecuații de stare empirice*. În decursul timpului au fost obținute importante progrese în ambele direcții. Vom prezenta, mai întîi, unele rezultate obținute grație studiilor orientate în prima direcție.

Pentru elaborarea ecuațiilor teoretice de stare se utilizează două procedee: teorema virialului și metoda funcțiilor de partiție. La începutul acestui capitol vom prezenta sumar teorema virialului care stă la baza fundamentării ecuației lui van der Waals [1], prima ecuație rațională de stare care s-a bucurat și continuă să se bucure de o largă apreciere. Ecuația lui van der Waals și unele consecințe care decurg din analiza acesteia formează dealtfel partea esențială din acest capitol.

1. TEOREMA VIRIALULUI [2]

Să considerăm mulțimea de N molecule care ocupă un volum determinat dintr-un gaz real. Forța F_i care acționează asupra uneia din particule i, se compune atît din contribuțiile celorlalte particule cît și din forțele externe (datorate pereților recipientului și eventualelor cîmpuri electrice sau magnetice). În mecanica clasică, componenta ecuației de mișcare în

---

[1] J. D. VAN der WAALS, „Die Kontinuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes" Diss. Leiden, 1873.

[2] Cuvîntul virial derivă de la cuvîntul latin *vis* — forță — plural *vires*).

direcția x este dată de ecuația :

$$(F_x)_i = m_i \frac{d^2x_i}{dt^2} = \frac{d}{dt}[(m_i(v_x)_i] = \frac{d(p_x)_i}{dt}, \qquad \text{(XVII, 1—1)}$$

în care mărimile au semnificări cunoscute. Componenta energiei cinetice $(E_{cx})_i$ în direcția x are valoarea :

$$(E_{cx})_i = \frac{(p_x)_i^2}{2m_i} = \frac{1}{2} m_i \left(\frac{dx_i}{dt}\right)^2 = \frac{1}{2} m_i \frac{d}{dt}\left(x_i \frac{dx_i}{dt}\right) - \frac{1}{2} m_i x_i \frac{d^2x_i}{dt^2} =$$

$$= \frac{1}{2} m_i \frac{d}{dt}\left(x_i \frac{dx_i}{dt}\right) - \frac{1}{2} x_i (F_x)_i . \qquad \text{(XVII, 1—2)}$$

La medierea pentru un interval foarte lung de timp τ, primul termen din dreapta ultimei egalități se anulează. În adevăr :

$$\frac{1}{2}\overline{\frac{d}{dt}\left(m_i x_i \frac{dx_i}{dt}\right)} = \frac{1}{\tau}\int_0^\tau \frac{d}{dt}\left(\frac{1}{2} m_i x_i \frac{dx_i}{dt}\right) dt =$$

$$= \frac{m_i}{2\tau}\left[\left(x_i \frac{dx_i}{dt}\right)_{t=\tau} - \left(x_i \frac{dx_i}{dt}\right)_{t=0}\right] = 0,$$

cînd $\tau \to \infty$

produsul $x_i \dfrac{dx_i}{dt}$ rămînînd finit deoarece particula se mișcă într-un spațiu limitat, pe cînd τ devine oricît de mare. Media temporară a ecuației (XVII, 1—2) devine deci :

$$\overline{(E_{cx})_i} = -\frac{1}{2}\overline{x_i(F_x)_i} . \qquad \text{(XVII, 1—3)}$$

Ecuații similare se obțin și pentru direcțiile y, z. Adunînd ecuațiile pentru toate trei direcțiile rezultă :

$$\overline{(E_c)_i} = -\frac{1}{2}[\overline{x_i(F_x)_i} + \overline{y_i(F_y)_i} + \overline{z_i(F_z)_i}]. \qquad \text{(XVII, 1—4)}$$

La acest rezultat corespunde ecuația vectorială :

$$\overline{(E_c)_i} = -\frac{1}{2}\overline{(r_i \cdot F_i)}, \qquad \text{(XVII, 1—5)}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

în care r_i este vectorul de poziţie al particulei. Mărimea din partea dreaptă a ecuaţiilor (XVII, 1—4), (XVII, 1—5) a fost numită de Clausius [1] *virial al forţei* care acţionează asupra particulei considerate.

Ecuaţiile (XVII, 1—4) şi (XVII, 1—5) fiind valabile pentru oricare moleculă, se aplică şi întregii mulţimi de particule. Deci :

$$\overline{E_c} = -\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N}\left[\overline{x_i(F_x)_i} + \overline{y_i(F_y)_i} + \overline{z_i(F_z)_i}\right] \qquad \text{(XVII, 1—6)}$$

sau :

$$\overline{E_c} = -\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N}\overline{(r_i F_i)}, \qquad \text{(XVII, 1—7)}$$

unde $\overline{E_c} = \sum_i (\overline{E_c})_i$ reprezintă media energiei totale, iar mărimile din partea dreaptă a ecuaţiilor, *virialul total* al sistemului. Ecuaţiile (XVII, 1—6) şi (XVII, 1—7) constituie expresii ale *teoremei virialului*, potrivit căreia *energia cinetică a unui sistem de particule este egală cu virialul total al sistemului.*

Dacă sistemul de particule este conservativ, forţa F_i derivă de la un potenţial scalar $\Phi(r)$:

$$F_i = -\frac{\partial \Phi}{\partial r_i}$$

şi ecuaţia precedentă devine :

$$\overline{E_c} = -\frac{1}{2}\sum_i \overline{r_i F_i} = \frac{1}{2}\sum_i \overline{\left(r_i \frac{\partial}{\partial r_i}\Phi(r)\right)}. \qquad \text{(XVII, 1—8)}$$

Dacă potenţialul Φ este o funcţie omogenă de coordonate, de gradul n, aplicînd teorema lui Euler rezultă :

$$\frac{1}{2}\sum_i \left(\overline{r_i \frac{\partial}{\partial r_i}\Phi(r)}\right) = \frac{1}{2}\, n\,\overline{\Phi}. \qquad \text{(XVII, 1—9)}$$

Deci :

$$\overline{E}_c = -\frac{1}{2}\, n\,\overline{\Phi}. \qquad \text{(XVII, 1—10)}$$

Exemple : Într-un oscilator armonic :

$$\Phi = -kx^2, \quad n = 2 \text{ şi } \overline{E}_c = \overline{\Phi}.$$

Energia cinetică medie a oscilatorului este egală cu energia sa potenţială medie.

[1] R. Clausius, *Ann. Phys.*, (3), 141 (1870).

În interacțiile coulombiene :

$$\Phi = \frac{e^2}{r}, \quad n = -1, \quad \bar{E}_c = -\frac{1}{2}\bar{\Phi}.$$

Potențialul de interacție Lennard-Jones (6—12) se compune din potențialul de atracție :

$$\Phi_a = -4\varepsilon \sum_{i \neq j} \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}}\right)^6, \quad n_a = 6$$

și potențialul de repulsie :

$$\Phi_r = 4\varepsilon \sum_{i \neq j} \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}}\right)^{12}, \quad n_r = 12.$$

Conform teoremei virialului :

$$\bar{E}_c = -\frac{1}{2}(n_a \bar{\Phi}_a + n_r \bar{\Phi}_r) = 3\bar{\Phi}_a - 6\bar{\Phi}_r.$$

Teorema virialului și aplicațiile sale își păstrează valabilitatea și în mecanica cuantică dar mediile temporare din mecanica clasică sînt înlocuite prin medii spațiale. Pentru deducerea cuanto-mecanică a teoremei să reluăm sistemul gazos format din N particule. Ecuațiile lui Schrödinger pentru ψ și complex-conjugata sa pot fi scrise în felul următor [1] :

$$\sum_{i=1}^{3N} \left(-\frac{h^2}{8\pi^2 m_i}\right) \frac{\partial^2 \psi}{\partial x_i^2} + (\Phi - E)\psi = 0, \qquad \text{(XVII, 1—11)}$$

$$\sum_{i=1}^{3N} \left(-\frac{h^2}{8\pi^2 m_i}\right) \frac{\partial^2 \overset{*}{\psi}}{\partial x_i^2} + (\Phi - E)\overset{*}{\psi} = 0. \qquad \text{(XVII, 1—12)}$$

Φ este potențialul definit mai sus. Diferențiind prima ecuație în raport cu x_j și înmulțind apoi cu $x_j \overset{*}{\psi}$, se obține :

$$\sum_i \left(-\frac{h^2}{8\pi^2 m_i}\right) x_j \overset{*}{\psi} \frac{\partial^3 \psi}{\partial x_i^2 \partial x_j} + x_j \overset{*}{\psi} \frac{\partial \Phi}{\partial x_j}\psi + x_j \overset{*}{\psi}(\Phi - E)\frac{\partial \psi}{\partial x_j} = 0. \qquad \text{(XVII, 1—13)}$$

Înlocuind expresia $(\Phi - E)$ din (XVII, 1—12) în (XVII, 1—13) și însumînd în raport cu j rezultă :

$$\sum_i \left(-\frac{h^2}{8\pi^2 m_i}\right) \sum_j x_j \left(\overset{*}{\psi} \frac{\partial^3 \psi}{\partial x_i^2 \partial x_j} - \frac{\partial^2 \overset{*}{\psi}}{\partial x_i^2} \frac{\partial \psi}{\partial x_j}\right) + \overset{*}{\psi} \left(\sum_j x_j \frac{\partial \Phi}{\partial x_j}\right)\psi = 0. \qquad \text{(XVII, 1—14)}$$

[1] Pentru utilizarea ecuației lui Schrödinger dependentă de timp : J. C. SLATER, *J. Chem. Phys.*, **1**, 687 (1933) ; E. A. MASON, T. H. SPURLING, op. cit., p. 22.

Primul termen poate fi transformat, utilizînd identitatea

$$\sum_j x_j \left(\overset{*}{\psi} \frac{\partial^3 \psi}{\partial x_i^2 \partial x_j} - \frac{\partial^2 \overset{*}{\psi}}{\partial x_i^2} \frac{\partial \psi}{\partial x_j} \right) = -2 \overset{*}{\psi} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x_i^2} + \frac{\partial}{\partial x_i} \left[\overset{*}{\psi}^2 \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\frac{1}{\overset{*}{\psi}} \sum_j x_j \frac{\partial \psi}{\partial x_j} \right) \right]. \tag{XVII, 1—15}$$

Integrînd ambii membri ai acestei ecuaţii în raport cu x_i, se obţine:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \sum_j x_j \left(\overset{*}{\psi} \frac{\partial^3 \psi}{\partial x_i^2 \partial x_j} - \frac{\partial^2 \overset{*}{\psi}}{\partial x_i^2} \frac{\partial \psi}{\partial x_j} \right) dx_i = -2 \int_{-\infty}^{+\infty} \overset{*}{\psi} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x_i^2} dx_i +$$

$$+ \left[\overset{*}{\psi}^2 \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\frac{1}{\overset{*}{\psi}} \sum_j x_j \frac{\partial \psi}{\partial x_j} \right) \right]_{-\infty}^{+\infty}. \tag{XVII, 1—16}$$

Sistemul fiind închis, termenul al doilea din dreapta egalităţii este nul pentru ambele limite şi rezultatul integrării poate fi pus sub forma:

$$\int \overset{*}{\psi} \left(\sum_j - \frac{h^2}{8\pi^2 m_j} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x_j^2} \right) \psi \, d\tau = -\frac{1}{2} \int \overset{*}{\psi} \left(- \sum_j x_j \frac{\partial \Phi}{\partial x_j} \right) \psi \, d\tau. \tag{XVII, 1—17}$$

Ecuaţia (XVII, 1—17) constituie expresia cuanto-mecanică a teoremei virialului. În adevăr, termenul din stînga egalităţii reprezintă energia cinetică medie a sistemului, iar termenul din dreapta analogul cuanto-mecanic al virialului său.

Fiind valabilă şi în mecanica cuantică, teorema virialului se aplică sistemelor de electroni. În teoria moleculară a fluidelor îşi găseşte aplicaţii la deducerea ecuaţiilor de stare şi la studiul comportării gazelor şi lichidelor uşoare la temperaturi coborîte.

2. ECUAŢIA LUI VAN DER WAALS

În gazele perfecte, rarefierea fiind avansată, distanţele intermoleculare medii sînt mari şi forţele care se exercită între molecule devin astfel neglijabile. Tot ca urmare a rarefierii, volumul real ocupat de molecule este neglijabil faţă de volumul pe care-l ocupă gazul perfect. Pentru gazele reale, caracterizate printr-o rarefiere mult limitată şi o densitate apreciabilă, aceste premise nu mai pot fi valabile: între moleculele gazelor reale acţionează forţe intermoleculare considerabile, iar volumul real ocupat de molecule reprezintă o fracţiune importantă din volumul gazului.

Această din urmă afirmaţie poate fi imediat verificată. Să considerăm în acest scop un mol de gaz, sub o presiune de 10 atm, la temperatura de 0°C. În aceste condiţii volumul gazului este de circa 2 241 cm^3. Asimilînd moleculele gazului cu sfere rigide, de rază egală cu circa 2 Å, volumul acestora ia valoarea

$$\frac{4\pi}{3} \cdot 2^3 \cdot 10^{-24} \cdot 6{,}02 \cdot 10^{23} \, cm^3 = 20{,}16 \, cm^3,$$

ceea ce reprezintă aproape 1% din volumul gazului. Într-un gaz mai comprimat, moleculele ocupă un procent încă mai mare din volumul său.

Pentru a obține o ecuație de stare a gazelor reale, urmează să corectăm ecuația gazelor perfecte ținînd seama de cele două caracteristici ale celor dintîi, enunțate mai înainte : existența forțelor intermoleculare și a unui volum real, important, ocupat de molecule.

Începînd cu evaluarea primei corecții să considerăm un mol de gaz, conținut într-un recipient paralelipipedic de dimensiunile a, b, c : fig. XVII—1. Asupra moleculelor gazului acționează forțele externe ale pereților recipientului și forțele intermoleculare. Virialul forțelor externe $-\frac{1}{2}(xF_x + yF_y + zF_z)_{ext}$ poate fi exprimat în funcție de presiunea P. Pentru peretele din stînga $x = 0$, $y = b$, $z = 0$ și virialul forțelor exercitate de perete $\frac{1}{2} xP\ bc$ este nul. Pentru peretele opus $x=a$ și virialul forțelor este $1/2\ aP\ bc = 1/2\ P\ abc$. În același fel, pentru pereții din planele xoz și xoy rezultă virial nul, iar pentru pereții opuși, virialii $1/2\ bPac = 1/2\ Pabc$ și $1/2\ cPab = 1/2\ Pabc$. Virialul forțelor externe dă deci valoarea :

$$\frac{3}{2} P\ abc = \frac{3}{2} PV. \qquad \text{(XVII, 2—1)}$$

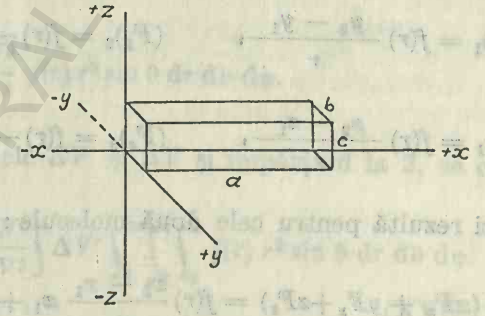


Fig. XVII—1. — Pentru evaluarea virialului forțelor externe.

Dacă gazul ar fi perfect, virialul total al sistemului s-ar reduce la virialul forțelor externe și potrivit teoremei virialului :

$$\frac{3}{2} PV = E_c.$$

Energia cinetică a sistemului $E_c = \sum \frac{\overline{mc^2}}{2} = N \frac{\overline{mc^2}}{2}$ și deci :

$$PV = \frac{2}{3} \frac{N\overline{mc^2}}{2}.$$

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Cum din ecuaţia (I, 4—8) rezultă :

$$\frac{2}{3} N \frac{\overline{mc^2}}{2} = RT,$$

ecuaţia precedentă devine :

$$PV = RT.$$

Regăsim astfel ecuaţia de stare a gazelor perfecte.

Pentru a ajunge la ecuaţia de stare a gazelor reale urmează să adăugăm, la virialul forţelor externe, virialul forţelor interne — al forţelor intermoleculare. Pentru aceasta, să considerăm mai întîi două molecule de coordonatele x_1, y_1, z_1 şi x_2, y_2, z, separate prin distanţa r, dată de expresia :

$$r^2 = (x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2 + (z_1 - z_2)^2.$$

Să însemnăm prin $f(r)$ forţa de *atracţie*, în direcţia r, dintre cele două molecule, pe care o vom conta totdeauna pozitivă, independent de orientarea sa. Componentele forţei de atracţie dintre moleculele considerate sînt :

$$(F_x)_1 = f(r)\frac{x_2 - x_1}{r}, \qquad (F_x)_2 = f(r)\frac{x_1 - x_2}{r},$$

$$(F_y)_1 = f(r)\frac{y_2 - y_1}{r}, \qquad (F_y)_2 = f(r)\frac{y_1 - y_2}{r}, \qquad \text{(XVII, 2—2)}$$

$$(F_z)_1 = f(r)\frac{z_2 - z_1}{r}, \qquad (F_z)_3 = f(r)\frac{z_1 - z_2}{r}.$$

De aici rezultă pentru cele două molecule :

$$\sum (xF_x + yF_y + zF_z) = f(r)\frac{x_2 - x_1}{r} x_1 + f(r)\frac{x_1 - x_2}{r} x_2 + \ldots =$$

$$= -\frac{f(r)}{r}[(x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2 + (z_1 - z_2)^2] = -\frac{f(r)}{r} r^2 = -rf(r).$$

(XVII, 2—3)

Să formăm acum expresii similare, combinînd o primă moleculă cu toate celelalte, să repetăm operaţia pentru a doua, a treia,... pînă la ultima moleculă, să însumăm şi să împărţim prin 2 deoarece fiecare moleculă a participat de două ori la combinaţiile efectuate. Rezultatul îl vom însemna prin simbolul $-1/2\Sigma\,\Sigma\, rf(r)$. Dacă gazul este în echilibru, acest rezultat este invariabil şi reprezintă media temporară $\Sigma(x\overline{F}_x + y\overline{F}_y + z\overline{F}_z)$, adică dublul virialului forţelor moleculare de atracţie, cu semn schimbat.

Pentru evaluarea expresiei $-1/2\ \Sigma\Sigma rf(r)$ să considerăm mai întîi interacția dintre o moleculă din elementul de volum $\Delta V'$ și moleculele din elementul de volum ΔV (fig. XVII—2). Aceasta este dată de relația:

$$-rf(r)\frac{N}{V}\Delta V$$

și introducînd coordonate sferice, cînd $\Delta V = r^2 \sin\vartheta\ dr\ d\vartheta\ d\varphi$, se obține:

$$-\frac{N}{V}f(r)r^3\sin\vartheta\ dr\ d\vartheta\ d\varphi. \qquad \text{(XVII, 2—4)}$$

Pentru totalitatea moleculelor $N/V \cdot \Delta V'$ aflate în elementul de volum $\Delta V'$, rezultă:

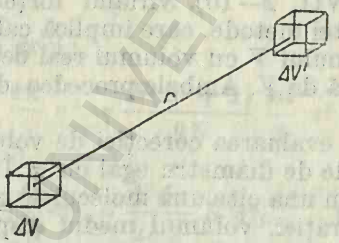


Fig. XVII—2. — Pentru evaluarea virialului interacțiilor moleculare.

$$-\Delta V'\frac{N^2}{V^2}f(r)\,r^3\sin\vartheta\,dr\,d\vartheta\,d\varphi.$$

Integrînd pentru toate volumele $\Delta V'$ și ΔV și împărțind la 2, se obține expresia căutată:

$$-\frac{1}{2}\Sigma\Sigma rf(r) = -\frac{1}{2}\frac{N^2}{V^2}\int\Delta V'\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi}\int_0^{\infty}f(r)\,r^3\sin\vartheta\,dr\,d\vartheta\,d\varphi. \qquad \text{(XVII, 2—5)}$$

Integrînd în raport cu φ și ϑ, rezultă:

$$-\frac{1}{2}\Sigma\Sigma rf(r) = -2\pi\frac{N^2}{2V^2}V\int_0^{\infty}f(r)\,r^3\,dr. \qquad \text{(XVII, 2—6)}$$

Virialul forțelor intermoleculare de atracție are deci valoarea:

$$2\pi\frac{N^2}{2V^2}V\int_0^{\infty}f(r)\,r^3\,dr. \qquad \text{(XVII, 2—7)}$$

Notînd:

$$2\pi\frac{N^2}{3}\int_0^{\infty}f(r)\,r^3\,dr = a, \qquad \text{(XVII, 2—8)}$$

constanta a depinzînd numai de natura gazului, virialul forţelor intermoleculare de atracţie ia forma :

$$\frac{3a}{2V^2} V. \qquad \text{(XVII, 2—9)}$$

Adunînd expresiile (XVII, 2—1) şi (XVII, 2—9) se obţine :

$$\frac{3}{2}\left(P + \frac{a}{V^2}\right) V. \qquad \text{(XVII, 2—10)}$$

Este virialul forţelor externe şi al forţelor intermoleculare de atracţie. În urma acestora, presiunea gazului real apare corectată cu mărimea a/V^2 care reprezintă *presiunea de coeziune* sau *presiunea internă*.

Pentru a obţine virialul total al sistemului ar urma să adunăm la expresia (XVII, 2—10), virialul forţelor intermoleculare de repulsie[1]. În locul acestei metode, care implică calcule dificile, vom proceda la diminuarea volumului V cu volumul real ocupat de molecule care nu mai este neglijabil faţă de V. Ambele procedee duc la acelaşi rezultat : sînt echivalente.

Pentru evaluarea corecţiei de volum să asimilăm moleculele gazului cu sfere rigide de diametru egal cu σ. Într-un recipient cubic de volum V să introducem una cîte una moleculele gazului şi să determinăm, după terminarea operaţiei, volumul mediu disponibil pentru deplasarea centrului unei molecule. Centrul primei molecule este liber să se mişte în volumul $(V^{1/3} - \sigma)^3$ deoarece nu se poate apropia de pereţii recipientului decît pînă la distanţa $\sigma/2$: fig. XVII—3. Centrul moleculei a doua introduse dispune pentru deplasarea sa numai de volumul $(V^{1/3} - \sigma) - 4/3\pi\sigma^3$ fiindcă nu se poate apropia decît pînă la distanţa σ de centrul primei molecule introduse. Din figură se vede şi regiunea în care este restrînsă mişcarea moleculei a treia. Continuînd cu introducerea moleculelor putem alcătui următorul tablou pentru porţiunea din volumul $(V^{1/3} - \sigma)$ blocat după introducerea

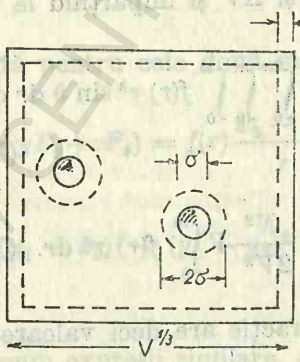


Fig. XVII—3. — Pentru evaluarea volumului accesibil mişcării moleculelor dintr-un gaz.

[1] H. A. Lorentz, *Ann. Phys.*, (3) **12**, 127, 660 (1881).

succesivă a acestora :

după introducerea unei molecule, $\frac{4\pi}{3}\sigma^3$,

după introducerea a două molecule, $2\frac{4\pi}{3}\sigma^3$,

după introducerea a trei molecule, $3\frac{4\pi}{3}\sigma^3$,

. . . . . .

după introducerea a N molecule, $N\frac{4\pi}{3}\sigma^3$.

Volumul mediu indisponibil este deci :

$$\frac{1+2+3+\ldots+N}{N}\frac{4\pi}{3}\sigma^3 = \frac{N(N+1)}{2N}\frac{4\pi}{3}\sigma^3 =$$

$$= \frac{1}{2}(N+1)\frac{4\pi}{3}\sigma^3 \sim \frac{1}{2}\frac{4\pi}{3}N\sigma^3, \qquad \text{(XVII, 2—11)}$$

unde unitatea s-a neglijat față de N. Volumul mediu disponibil pentru deplasarea centrului unei molecule ia valoarea :

$$(V^{1/3} - \sigma)^3 - \frac{1}{2}N\frac{4\pi}{3}\sigma^3 = (V^{1/3} - \sigma)^3 - 4 \cdot N\frac{4\pi}{3}\left(\frac{\sigma}{2}\right)^3.$$

Neglijînd diametrul molecular σ față de latura recipientului, acest volum devine :

$$V - 4 \cdot N\frac{4\pi}{3}\left(\frac{\sigma}{2}\right)^3. \qquad \text{(XVII, 2—12)}$$

Dar $N\frac{4\pi}{3}\left(\frac{\sigma}{2}\right)^3$ reprezintă volumul real ocupat de moleculele sferice rigide ale gazului. Volumul $4.N\frac{4\pi}{3}\left(\frac{\sigma}{2}\right)^3$ este numit *covolum* și se însemnează cu b. Volumul liber, disponibil pentru mișcarea centrului unei molecule este astfel dat de diferența :

$$V - b. \qquad \text{(XVII, 2—13)}$$

Covolumul b este de 4 ori mai mare decît volumul real ocupat de molecule.

Introducînd volumul astfel corectat în (XVII, 2—10), în locul volumului V, se obţine expresia virialului total al sistemului:

$$\frac{3}{2}\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b),$$

care este egal cu energia sa cinetică medie $N\,\frac{\overline{mc^2}}{2}$. Deci:

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = \frac{2}{3}\,N\,\frac{\overline{mc^2}}{2}$$

sau, ţinînd seamă de (I,4—8):

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT. \qquad \text{(XVII, 2—14)}$$

Este cunoscuta ecuaţie a lui van der Waals.

În ecuaţia lui van der Waals, P reprezintă presiunea exercitată de gaz, a/V^2 este presiunea internă datorită forţelor intermoleculare de atracţie; este dirijată spre interiorul gazului. Celelalte mărimi au semnificările cunoscute. Presiunea actuală a gazului este mai mică decît presiunea exercitată în absenţa forţelor intermoleculare de atracţie şi termenul a/V^2, adăugat la presiunea măsurată, redă presiunea care ar corespunde gazului ideal

$$P + \frac{a}{V^2} = P_{\text{ideal}}. \qquad \text{(XVII, 2—15)}$$

De remarcat, de asemenea, că la presiuni mici şi la valori mari ale volumului V, ecuaţia lui van der Waals se transformă în ecuaţia gazelor perfecte, deoarece a/V^2 şi b sînt atunci neglijabile.

Pentru a da o idee despre mărimea constantelor a, b, redăm în tabloul XVII—1 valorile acestor constante pentru cîteva gaze. De observat că aceste valori depind de natura gazului şi, firește, de unităţile în care este exprimat volumul. Pentru datele din tablou s-a utilizat ca unitate volumul molar în condiţii standard (0°C şi 1 atm) al unui gaz perfect adică 22 415 cm. Pentru a obţine -pro mol- constanta a în $(\text{cm}^3)^2$ atm iar constanta b în cm^3, a din tablou trebuie înmulţit cu $5{,}0243 \cdot 10^8$ (adică cu $22\,415^2$), iar b cu 22 415. Se obţine, spre exemplu, pentru oxigen $a = 1{,}3867 \cdot 10^6$ $(\text{cm}^3)^2$ atm, $b = 32{,}3$ cm^3. Comprimînd gazul pînă ce volumul său molar V se reduce la 2 000 cm^3 ($P \sim 10$ atm), rezultă o corecţie de presiune a/V^2 de 0,346 atm, adică de circa 3 %. Corecţia corespunzătoare de volum, 32,3 cm^3, reprezintă 1,62 %.

TABLOUL XVII—1

Constantele a, b din ecuația lui van der Waals

	He	Ne	A	Kr	Xe	H_2	N_2	O_2	Cl_2
10^5a	6,8	42,2	268	462	816	49	297	276	1 294
10^6b	1 050	763	1 437	1 776	2 279	1 188	1 747	1 441	2 510

	HCl	NH_3	H_2S	CH_4	C_2H_6	C_2H_4	C_2H_2
10^5a	731	831	883	449	1 074	891	875
10^6b	1 822	1 655	1 914	1 910	2 848	2 551	2 293

	CO	CO_2	N_2O	NO	SO_2
10^5a	296	716	754	267	1 358
10^6b	1 779	1 905	1 971	1 245	2 516

Pentru verificarea exactității ecuației lui van der Waals, redăm în tabloul XVII—2 valorile experimentale ale produsului PV, obținute de Amagat și valorile calculate[1] cu ajutorul ecuației :

TABLOUL XVII—2

Valorile experimentale ale produsului PV și cele calculate cu ajutorul ecuației lui van der Waals, pentru etilenă

$T = 20°C$

P, atm	PV		P,atm	PV	
	exper.	calc.		exper.	calc.
31,58	0,914	0,895	133,26	0,520	0,520
45,80	0,781	0,782	176,01	0,643	0,642
72,86	0,416	0,387	233,58	0,807	0,805
84,16	0,399	0,392	282,21	0,941	0,940
94,53	0,413	0,413	329,14	1,067	1,067
110,47	0,454	0,456	398,71	1,248	1,254

$$\left(P + \frac{0{,}00786}{V^2}\right)(V - 0{,}0024) = 0{,}0037(272{,}5 + t°C), \quad \text{(XVII, 2—16)}$$

[1] C.R.E. Baynes, *Nature*, 23, 186 (1880).

în care volumul V este exprimat în fracțiuni din volumul molar în condiții standard ($T = 0°C$, $P = 1$ atm). Concordanța dintre valorile experimentale și calculate nu lasă nimic de dorit. Între 50 și 85 atm, produsul PV trece printr-un minim.

Pentru gazul CO_2, van der Waals a dedus ecuația :

$$\left(P + \frac{0{,}00874}{V^2}\right)(V - 0{,}0023) = 0{,}00369(273 + t°C), \qquad \text{(XVII, 2—16')}$$

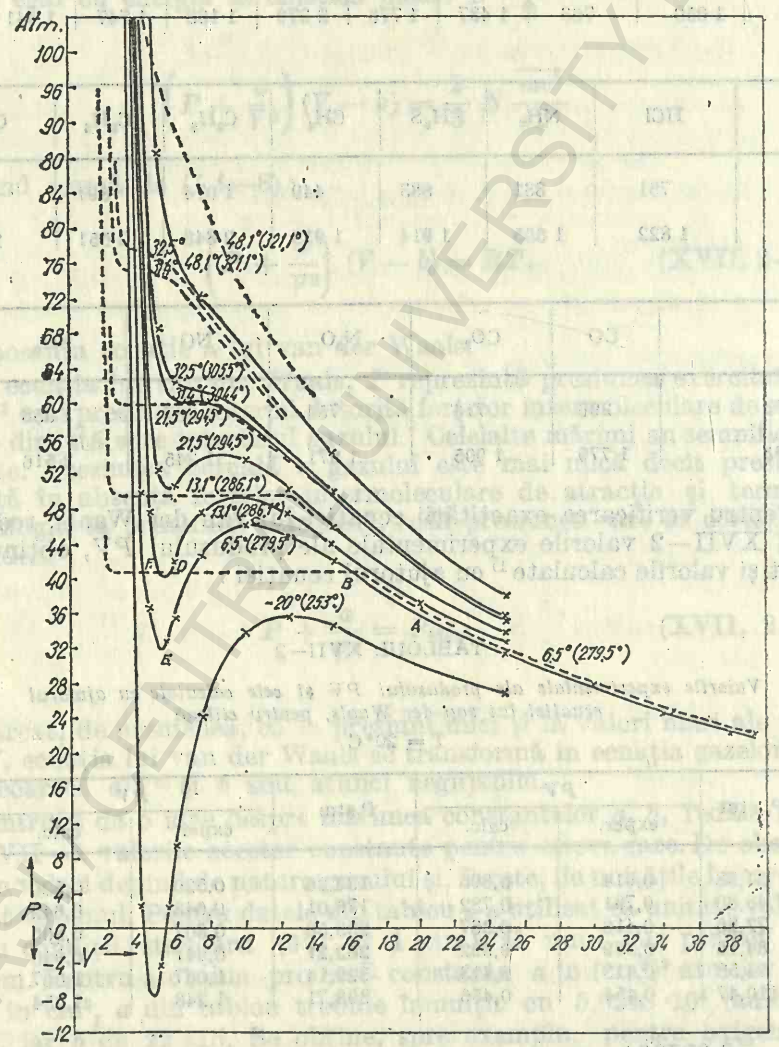


Fig. XVII—4.— Izotermele calculate cu ajutorul ecuației (XVII, 2—16') și cele determinate experimental de Andrews.

în care P este dat în atmosfere, iar V în fracțiuni din volumul molecular standard. În figura XVII—4 sînt reprezentate izotermele obținute cu ajutorul acestei ecuații (curbele pline) și cele observate de Andrews (curbele

în puncte) dintre care unele au fost incluse în figura XVII—6. Din compararea celor două grupe de izoterme se degajă două importante caracteristici ale ecuației lui van der Waals :
— cu aceleași constante a, b ea se extinde și la starea lichidă,
— dă seamă de existența unei temperaturi critice, egală cu 32°C.
Este însă o ecuație numai aproximativă, care se îndepărtează de datele experimentale pe măsură ce presiunea crește. Astfel, izoterma corespunzătoare temperaturii de 6,5°C concordă bine cu experiența pînă la presiunea de 40 atm. Pentru acidul carbonic lichid, ecuația conduce însă la un volum cu mult mai mare decît cel real, nu numai pentru această temperatură ci și pentru altele. La fel se comportă și celelalte substanțe.

Cu toate aceste lipsuri, ecuația lui van der Waals a reprezentat un mare pas înainte în teoria gazelor reale și continuă să aibă o deosebită valoare practică. Pentru o orientare rapidă și o privire calitativă asupra proprietăților gazelor și lichidelor, atunci cînd datele experimentale lipsesc, ecuația este — și probabil va rămîne — indispensabilă.

Sub temperatura critică, izotermele van der Waals din figura XVII—4 au forma S și trec prin regiunea eterogenă lichid-vapori. Deoarece în această regiune starea sistemului este eterogenă, asemenea curbe trebuie să reprezinte *stări metastabile*. Astfel, curba *FE* de pe izoterma care corespunde temperaturii 6,5°C, reprezintă lichid supraîncălzit deoarece la această temperatură lichidul, în stare stabilă, s-ar fi desfăcut în lichid-vapori. Curba *CD* reprezintă vapori suprarăciți, care, la micșorarea volumului, ar fi urmat să se lichefieze parțial în regiunea stabilă. Curba *EDC* nu are semnificare fizică deoarece de-a lungul său presiunea ar crește odată cu volumul, comportare necunoscută pentru nici o substanță omogenă.

La temperaturi coborîte, izotermele van der Waals taie axa volumelor, iar porțiunea de sub aceasta corespunde la *presiuni negative*. O asemenea stare nu poate exista pentru un gaz dar poate reprezenta o stare metastabilă pentru un lichid care s-ar găsi în stare de tensiune. După ce trece printr-un minim care pentru CO_2 apare la —7,8 atm pentru —20°C, izoterma se orientează în sensul presiunilor crescătoare și taie din nou axa volumelor.

Presiunea negativă poate ajunge la valori considerabile : 34 atm pentru apă (la 24,4°C), 39,5 atm pentru alcoolul etilic (la 22,5°C) și 72 atm (la 17,7°C) pentru eter. Existența presiunii negative a fost dovedită experimental de numeroși cercetători [1].

3. EVALUAREA DATELOR CRITICE DIN ECUAȚIA LUI VAN DER WAALS

Aplicîndu-se atît la gaze cît și la lichide, ecuația lui van der Waals permite evaluarea datelor critice, utilizînd aceleași constante a, b. În adevăr, se vede din figura XVII—4, că sub temperatura critică, curba în S este intersectată, printr-o dreaptă orizontală, în trei puncte. Pe măsură ce temperatura crește cele trei puncte se apropie, iar la temperatura critică

1) Pentru descrierea metodelor experimentale și indicații bibliografice : K. JELLINEK op. cit., I, p. 660 ; J. R. PARTINGTON, op. cit., I, p. 676.

ele coincid : o orizontală taie aici curba în trei puncte confundate. Punctul critic este deci un punct de inflexiune, pentru care :

$$\left(\frac{dP}{dV}\right)_T = 0, \qquad \left(\frac{d^2P}{dV^2}\right)_T = 0. \tag{XVII, 3—1}$$

Scriind ecuaţia lui van der Waals sub forma :

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$$

şi efectuînd operaţiile de derivare rezultă :

$$\left(\frac{dP}{dV}\right)_T = -\frac{RT}{(V-b)^2} + \frac{2a}{V^3}, \tag{XVII, 3—2}$$

$$\left(\frac{d^2P}{dV^2}\right)_T = \frac{2RT}{(V-b)^3} - \frac{6a}{V^4}. \tag{XVII, 3—3}$$

La punctul critic :

$$\frac{RT_c}{(V_c-b)^2} = \frac{2a}{V_c^3}, \tag{XVII, 3—4}$$

$$\frac{2\,RT_c}{(V_c-b)^3} = \frac{6a}{V_c^4}. \tag{XVII, 3—5}$$

unde prin P_c, V_c, T_c s-au însemnat presiunea critică, volumul critic şi temperatura critică. La aceste ecuaţii se mai adaugă :

$$P_c = \frac{RT_c}{V_c-b} - \frac{a}{V_c^2}. \tag{XVII, 3—6}$$

Ecuaţiile (XVII, 3—4)—(XVII, 3—6) constituie un sistem de trei ecuaţii care pot fi rezolvate în raport cu mărimile critice P_c, V_c, T_c. Astfel, împărţind ecuaţia (XVII, 3—4) prin (XVII, 3—5) se obţine :

$$V_c = 3b. \tag{XVII, 3—7}$$

Introducînd această valoare în (XVII, 3—4) rezultă :

$$T_c = \frac{8a}{27\,Rb}. \tag{XVII, 3—8}$$

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Înlocuind în (XVII, 3—6) volumul V_c și temperatura T_c, se obține expresia presiunii P_c:

$$P_c = \frac{a}{27\,b^2}. \qquad \text{(XVII, 3—9)}$$

Cunoscînd datele critice, se pot deduce constantele a și b. Valorile acestor constante consemnate în tabloul XVII—1, au fost evaluate din date critice.

Valabilitatea ecuației van der Waals se poate verifica formînd raportul RT_c/P_cV_c și comparînd rezultatele cu valoarea experimentală. Din ecuațiile (XVII, 3—7)—(XVII, 3—9) rezultă:

$$\frac{RT_c}{P_cV_c} = \frac{8}{3} = 2{,}67. \qquad \text{(XVII, 3—10)}$$

Raportînd formula la 1 mol de gaz și exprimînd presiunea P_c în atmosfere, $R_c = 82{,}08 \sim 82{,}1$ cm^3·atm. grad^{-1}, iar $V_c = M/d_c$ cm^3, unde M este ponderea moleculară, iar d_c densitatea critică a fluidului. Expresia precedentă mai poate fi scrisă sub forma:

$$\frac{82{,}1\,T_c}{P_c}\,\frac{d_c}{M} = 2{,}67. \qquad \text{(XVII, 3—11)}$$

În tabloul XVII—3 este dată valoarea acestei expresii, pentru cîteva

TABLOUL XVII—3

Valoarea raportului $\frac{82{,}1\,T\,d_c}{P_c\,M}$ *pentru cîteva substanțe*

Substanța	T_c, ° K	P_c, atm	d_c, g/cm^3	$\frac{82{,}1\,T_c}{P_c}\,\frac{d_c}{M}$
He	5,3	2,26	0,066	3,18
A	150,7	48,0	0,509	3,28
Xe	289,7	58,2	1,155	3,62
H_2	33,2	12,8	0,031	3,28
O_2	154,3	50,8	0,4299	3,35
N_2	126,0	33,5	0,311	3,42
Cl_2	417,1	76,1	0,573	3,63
N_2O	309,6	71,2	0,454	3,65
CO	134,1	34,6	0,311	3,54
CO_2	304,2	73,0	0,449	3,49
SO_2	430,1	77,7	0,513	3,60
CH_4	190,2	45,6	0,162	3,46
izo-C_5H_{12}	460,8	32,9	0,234	3,73
n-C_5H_{12}	470,2	33,0	0,232	3,76
C_6H_6	561,6	47,9	0,305	3,76
$(C_2H_5)_2O$	466,9	35,6	0,263	3,81
H_2O	647,1	217,5	—	4,46
CH_3OH	513,1	78,5	0,2722	4,56
C_2H_5OH	516,2	63,0	0,276	4,12
CH_3CO_2H	594,7	57,1	0,351	4,99

BCU IAȘI / CENTRU UNIVERSITAR LIBRARY

substanţe. Departe de a păstra valoarea constantă 2,67, raportul $\frac{82{,}1\,T_c}{P_c}\frac{d_c}{M}$ prezintă, pentru cele mai multe substanţe, valori cuprinse între 3,4 şi 3,8. Pentru gazele cu temperaturi critice coborîte, acest raport este mai mic decît 3,5 iar pentru substanţele în care moleculele sînt asociate, mult mai mare decît 3,8. Aceste discrepanţe dovedesc că valorile constantelor a şi b, deduse din date critice au numai un caracter aproximativ.

Experienţa arată însă că cele două constante a şi b variază sensibil cu presiunea. Pentru a învedera această comportare, în tabloul XVII-4 sînt date cîteva din rezultatele experimentale obţinute de Ramsay şi Young[1] pentru eterul etilic, care se dovedesc independente de temperatură. Datele se referă la 1 g de substanţă.

Constanta a scade iniţial cu volumul pentru a creşte apoi, atingînd un maxim pentru $V = 200$ cm³. La acest volum, constanta b prezintă de asemenea o valoare maximă.

TABLOUL XVII–4

Constantele a şi b, pentru eterul etilic la diferite presiuni

V, cm³	$\frac{R}{V-b}$	$\frac{a}{V^2}$	$10^{-3}\,a$	b
2,0	1 597	672 820	2 691	1,47
4,0	417,5	165 996	2 656	1,97
10,0	1 527	39079	2 908	3,66
50,0	19,46	2 077	5 193	6,78
200,0	4,396	160,5	6 420	8,50
300,0	2,858	50	5 320	5,87

Pentru variaţia constantelor a, b ale unor substanţe cu temperatura, au fost propuse mai multe formule[2]. În general, pentru volume mai mari decît V_c, cele două constante se micşorează cînd temperatura creşte şi se măresc pentru volume mai mici decît V_c.

4. ECUAŢIA REDUSĂ A LUI VAN DER WAALS

În ecuaţia lui van der Waals figurează 3 constante : a, b şi R. Ecuaţia fiind valabilă pentru temperatura critică, au putut fi scrise ecuaţiile (XVII, 3–4) — (XVII, 3–6) din care au fost deduse mărimile critice (XVII, 3–7)—(XVII, 3–9). În ecuaţia lui van der Waals pot fi astfel înlocuite constantele a, b, R prin cele 3 constante critice individuale. Din (XVII, 3–7)—(XVII, 3–9) rezultă :

$$b = \frac{V_c}{3};\quad a = 3P_c V_c^2;\quad R = \frac{8}{3}\frac{P_c V_c}{T_c}. \qquad \text{(XVII, 4–1)}$$

Făcînd înlocuirile în ecuaţia de stare rezultă :

$$\left(P + \frac{3P_c V_c^2}{V^2}\right)\left(V - \frac{V_c}{3}\right) = \frac{8}{3} P_c V_c \frac{T}{T_c}.$$

[1] W. Ramsay, S. Young, *Phil. Mag.* (5), 23, 435 (1887).
[2] J. R. Partington, op. cit., I, p. 686.

Împărțind în ambii membri ai ecuației cu $V_c P_c/3$ se obține:

$$\left[\frac{P}{P_c} + 3\left(\frac{V_c}{V}\right)^2\right]\left(3\frac{V}{V_c} - 1\right) = 8\frac{T}{T_c}.$$

Punînd:

$$\frac{P}{P_c} = P_r, \frac{V}{V_c} = V_r, \frac{T}{T_c} = T_r \qquad \text{(XVII, 4—2)}$$

se definesc *mărimile de stare reduse*: presiunea redusă, volumul redus și temperatura redusă. Ecuația de stare (XVII, 2—14) devine deci:

$$\left(P_r + \frac{3}{V_r^2}\right)(3V_r - 1) = 8T_r. \qquad \text{(XVII, 4—3}$$

Ecuația rezultată este numită *ecuația redusă* a lui van der Waals. Deoarece P_r, V_r, T_r reprezintă raportul a două mărimi de același fel, ecuația își păstrează valabilitatea, independent de unitățile în care sînt exprimate presiunile, volumele, temperaturile. Ecuația este valabilă pentru substanțele omogene în stare fluidă (gaze, lichide), cu condiția ca moleculele constituente să rămînă în aceeași stare în întregul domeniu de aplicare, adică să nu intervină asocieri moleculare, transformări chimice ...

Ecuația (XVII, 4-3) redă comportarea generală a fluidelor, independent de particularitățile individuale ale substanțelor. Mersul general al izotermelor, izobarelor și izocorelor reduse este asemănător mersului curbelor nereduse. Pentru exemplificare redăm în figura XVII—5 mersul izotermelor reduse, obținute de Raveau [1] calculînd, cu ajutorul ecuației (XVII, 4—3), valorile presiunilor P_r care corespund diferitelor valori date variabilelor reduse T_r, V_r. Izoterma critică redusă corespunde temperaturii $T_r = \frac{T_c}{T_c} = 1$. În acest caz, pentru $V_r = 1$, rezultă, din ecuația redusă, $P_r = 1$. Din aceeași ecuație se vede imediat că cea mai mică valoare a volumului redus V_r care mai poate avea sens fizic este egală cu 1/3. Este valoarea limită spre care tind toate izotermele reduse din figura XVII—5. Izotermele reduse, pentru care T_r este cuprinsă între 1 și 0, prezintă cîte un maxim și un minim ca și izotermele normale. Curba limită care separă domeniul omogen de cel eterogen este dusă punctat.

Pentru verificarea exactității ecuației reduse, Raveau [1] a utilizat un sistem logaritmic de coordonate. Pentru izotermele teoretice, au fost purtate la aceeași scară, într-un sistem logaritmic de coordonate, valorile $\log V_r$ și $\log P_r$, pe hîrtie obișnuită. Au fost apoi trasate în același fel dar pe hîrtie transparentă, izotermele experimentale. În caz de concordanță a ecuației reduse cu experiența, rețeaua de izoterme logaritmice experimentale poate fi suprapusă peste rețeaua de izoterme teoretice reduse prin simpla sa deplasare paralelă cu axele de coordonate: cele două rețele de izoterme se încadrează fără a se intersecta. Această cerință

[1] C. Raveau, *Compt. rend.*, 123, 109 (1896); *J. Phys.*, (3), 6, 432 (1897).

decurge din sistemul logaritmic de reprezentare. În adevăr, din definiția mărimilor reduse, rezultă :

$$\log V_r = \log V - \log V_c = \log V - \text{const.},$$

$$\log P_r = \log P - \log P_c = \log P - \text{const.} \ldots \quad \text{(XVII, 4—4)}$$

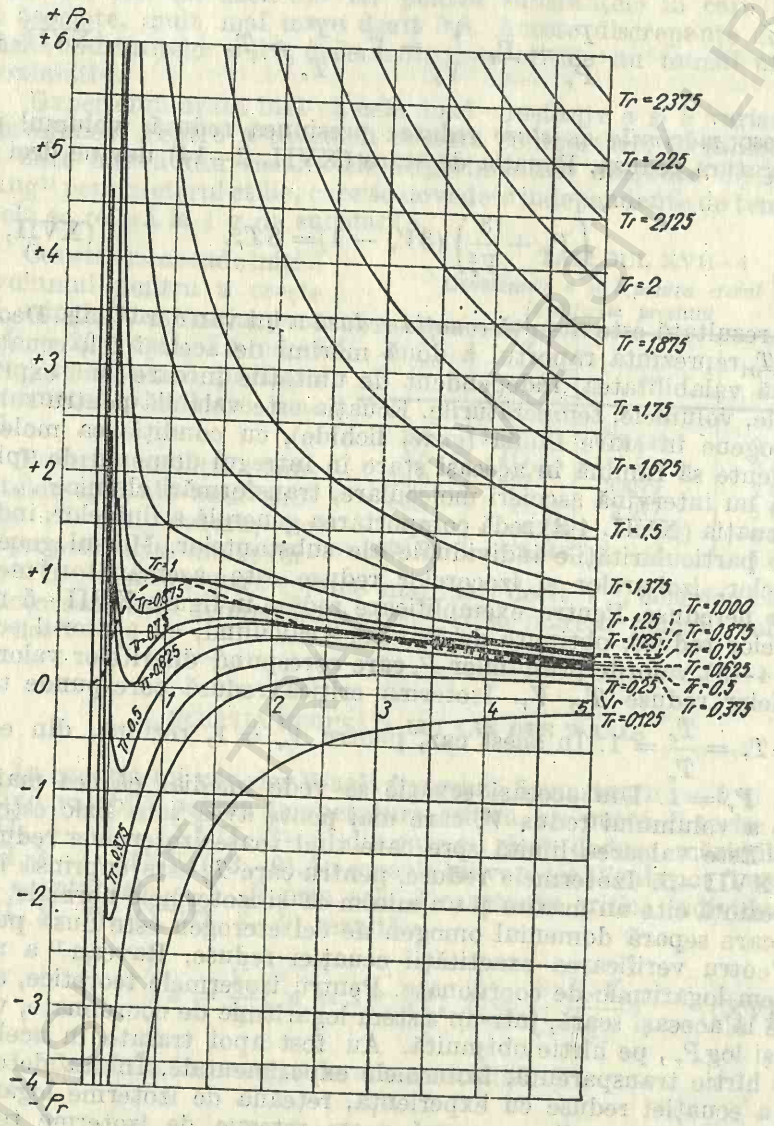


Fig. XVII—5. — Izoterme reduse van der Waals.

Deoarece reducerea expresiei $\log V$ la $\log V_r$ și a expresiei $\log P$ la $\log P_r$ reclamă numai adunarea (sau scăderea) unei constante, cele două rețele de curbe pot fi suprapuse prin simpla deplasare a uneia paralel cu axele de coordonate P, V.

În figura XVII—6 sînt trasate izotermele din apropierea punctului critic C (marcat printr-o cruce) pentru CO_2. Cele două familii de curbe au fost deplasate în așa fel ca punctele critice aproape să coincidă. Din

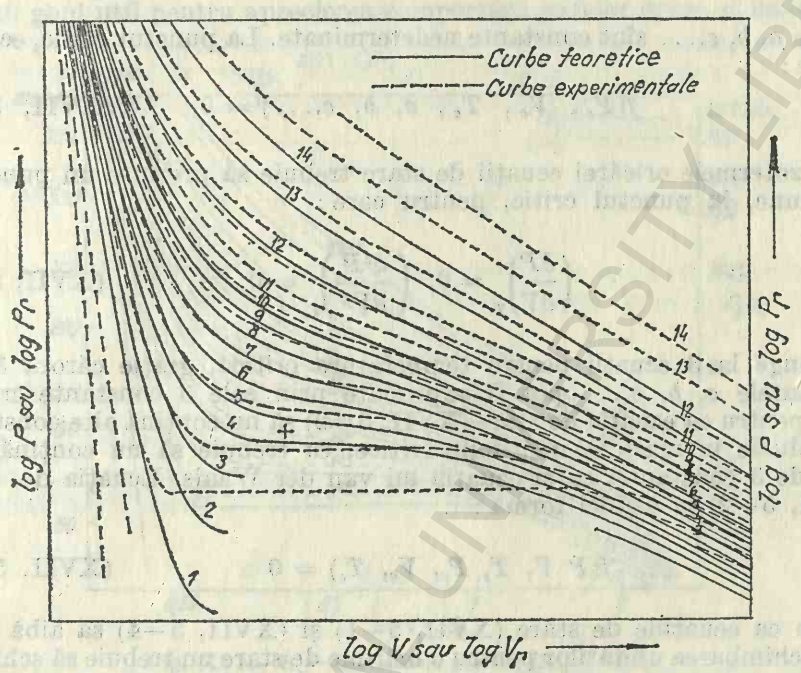


Fig. XVII—6. — Izoterme reduse, la CO_2.

figură se vede că cele două sisteme de izoterme, în realitate, se intersectează. Deși rețelele de izoterme sînt asemănătoare, nu există o concordanță între cerințele teoriei și experienței: ecuația van der Waals își păstrează caracterul său aproximativ, oricum ar fi formulată.

5. PRINCIPIUL STĂRILOR CORESPONDENTE

Stările în care se află substanțele ale căror mărimi de stare reduse P_r, V_r, T_r au aceleași valori se numesc *stări corespondente*. Deoarece ecuația redusă a lui van der Waals nu conține constante specifice ale substanțelor individuale, ea se prezintă ca ecuație generală pentru toate gazele și lichidele. Deci toate substanțele urmează aceeași ecuație de stare în care figurează variabilele reduse. Această propoziție constituie un mod de a enunța *principiul corespondentei*.

În afară de ecuația lui van der Waals, multe alte ecuații de stare duc la principiul stărilor corespondente. Condiția pe care trebuie s-o îndeplinească o ecuație de stare pentru a duce la principiul stărilor corespondente este ușor de stabilit. În adevăr, sub forma cea mai generală,

o ecuație de stare poate fi reprezentată prin relația :

$$f(P,\ V,\ T,\ a,\ b,\ c,\ldots) = 0, \qquad \text{(XVII, 5—1)}$$

în care $a, b, c,\ldots$ sînt constante nedeterminate. La punctul critic, ecuația devine :

$$f(P_c,\ V_c,\ T_c,\ a,\ b,\ c,\ldots) = 0. \qquad \text{(XVII, 5—2)}$$

Cum izotermele oricărei ecuații de stare trebuie să prezinte un punct de inflexiune, în punctul critic, pentru care :

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = 0,\ \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T = 0, \qquad \text{(XVII, 5—3)}$$

se ajunge la 3 ecuații pentru temperatura critică, grație cărora 3 din constantele $a, b, c,\ldots$ pot fi exprimate prin cele 3 constante critice. Deci, pentru ca ecuația de stare (XVII, 5—2) să nu conțină alte constante individuale în afară de mărimile critice, ea trebuie să nu conțină mai mult de 3 constante, ca și ecuația lui van der Waals. Ecuația de stare (XVII, 5—2) ia atunci forma :

$$f(P\ V,\ T,\ P_c,\ V_c,\ T_c) = 0 \qquad \text{(XVII, 5—4)}$$

Pentru ca ecuațiile de stare (XVII, 5—1) și (XVII, 5—4) să aibă sens fizic, schimbarea unităților pentru o mărime de stare nu trebuie să schimbe valoarea celorlalte două. Această condiție este îndeplinită cînd ecuația de stare (XVII, 5—4) este de forma :

$$f\left(\frac{P}{P_c}, \frac{V}{V_c}, \frac{T}{T_c}\right) = 0$$

sau :

$$f(P_r,\ V_r,\ T_r) = 0. \qquad \text{(XVII, 5—5)}$$

Din fiecare ecuație de stare cu 3 constante a, b, c se poate deduce o ecuație de stare redusă.

Pentru verificarea valabilității principiului stărilor corespondente redăm, în figura XVII—7, două izoterme — a acidului carbonic și a etilenei — trasate de Raveau după metoda logaritmică aplicată la întocmirea izotermelor din figura precedentă. În abscise este dat log V iar în ordonate log P. Ca unitate de volum s-a ales volumul cantității de substanță la 0°C și 1 atm. Pe marginea din stînga sînt indicate, pentru orientare, valorile cîtorva presiuni, în atmosfere, ale acidului carbonic, iar în dreapta, ale etilenei. Pe marginea de jos sînt date valorile, pentru 100 V, ale acidului carbonic iar pe marginea de sus, ale etilenei. Punctul critic este marcat printr-o cruce.

Din figură se vede că izotermele logaritmice ale celor două substanțe urmează satisfăcător principiul stărilor corespondente. Ulterior au fost încadrate în figură și izotermele logaritmice ale altor substanțe, printre care ale izopentanului. Principiul stărilor corespondente se dovedește deci un ghid util pentru aprecierea comportării gazelor dense și lichidelor.

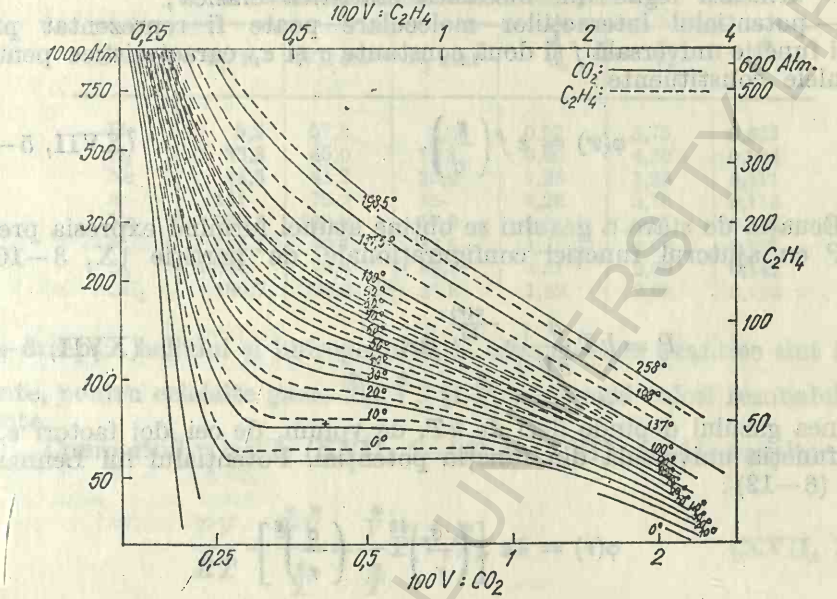


Fig. XVII—7. — Izotermele gazelor CO_2 și C_2H_4.

În acest scop este necesară cunoașterea a două constante critice, V_c și T_c, care pot fi deduse din temperatura de fierbere T_b, de topire T_m sau din volumul V_b la temperatura de fierbere, cu ajutorul următoarelor relații empirice[1]:

$$T_c = \frac{3}{2} T_b; \quad T_c = \frac{5}{2} T_m; \quad V_c = 2{,}66\ V_b^{(\text{lichid})}; \quad V_c = 0{,}02306 \frac{T_c}{P_c} \text{ litri.} \qquad \text{(XVII, 5—6)}$$

O relație între temperatura și densitatea critică T_c și ρ_c și numărul n de atomi din molecula fluidului:

$$\frac{T_c}{\rho_c} \sqrt{n} = 450 \qquad \text{(XVII, 5—7)}$$

a fost stabilită de Longinescu [2].

[1] J. R. Partington, op. cit., I, p. 646—655.

[2] G. G. Longinescu, *J. Chim. phys.*, 1, 259 (1903).
Pentru fundamentarea teoretică a relației: I. N. Longinescu, *J. Chim. phys.*, 26, 314 1929); N. Bărbulescu, *Bul. Soc. Științe Cluj*, 8, 462 (1936); *J. chim. phys.*, 35, 27 (1938).

Pînă acum principiul stărilor corespondente a fost considerat sub aspect empiric în legătură cu ecuaţia de stare a lui van der Waals şi cu mărimile critice. În cele ce urmează prezentăm, pe scurt, baza sa teoretică.

Substanţele formate din molecule sferice nepolare ascultă de principiul stărilor corespondente dacă îndeplinesc următoarele două condiţii:

— urmează legile din mecanica statistică clasică;

— potenţialul interacţiilor moleculare poate fi reprezentat prin aceeaşi funcţie universală f şi două constante σ şi ε, caracteristice pentru moleculele constituente:

$$\varphi(r) = \varepsilon f\left(\frac{r}{\sigma}\right). \qquad \text{(XVII, 5—8)}$$

Ecuaţia de stare a gazului se obţine atunci formînd expresia presiunii P cu ajutorul funcţiei configuraţionale de partiţie (X, 3—10):

$$P = kT \frac{\partial}{\partial V} \int e^{-\frac{\varphi(r)}{kT}} \, dr. \qquad \text{(XVII, 5—9)}$$

Presiunea gazului depinde deci de kT, de volum, de cei doi factori ε, σ şi de funcţia universală din funcţia potenţial. Potenţialul lui Lennard-Jones (6—12):

$$\varphi(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{6}\right]$$

cu două constante ε, σ poate constitui o aproximaţie acceptabilă pentru funcţia universală. Mărimile ε şi σ pot fi utilizate pentru a defini variabilele reduse:

$$\overset{*}{P} = P\frac{\sigma^3}{\varepsilon}, \qquad \overset{*}{V} = \frac{V}{N\sigma^3}, \qquad \overset{*}{T} = \frac{kT}{\varepsilon}. \qquad \text{(XVII, 5—10)}$$

Prin simplă analiză dimensională se poate arăta că între variabilele $\overset{*}{P}$, $\overset{*}{V}$, $\overset{*}{T}$ există o relaţie funcţională:

$$f(\overset{*}{P}, \overset{*}{V}, \overset{*}{T}) = 0 \qquad \text{sau} \qquad \overset{*}{P} = \overset{*}{P}(\overset{*}{V}, \overset{*}{T}), \qquad \text{(XVII, 5—11)}$$

care este aceeaşi pentru toate substanţele. Această relaţie constituie expresia principiului corespondenţei. Condiţiile:

$$\left(\frac{\partial \overset{*}{P}}{\partial \overset{*}{V}}\right)_T = 0, \qquad \left(\frac{\partial^2 \overset{*}{P}}{\partial \overset{*}{V}^2}\right)_T = 0, \qquad \text{(XVII, 5—12)}$$

împreună cu (XVII, 5—11) trebuie să ducă la valori numerice universale $\overset{*}{P}_c$, $\overset{*}{V}_c$, $\overset{*}{T}_c$ pentru variabilele $\overset{*}{P}$, $\overset{*}{V}$, $\overset{*}{T}$, la punctul critic.

În tabloul XVII—5 sînt date valorile mărimilor $\overset{*}{P}_c$, $\overset{*}{V}_c$, $\overset{*}{T}_c$ pentru cîteva gaze.

TABLOUL XVII—5

Constantele critice ale cîtorva gaze [1]

Gazul	T_c °K	V_c, cm³	P_c atm	$\overset{*}{T}_c$	$\overset{*}{V}_c$	$\overset{*}{P}_c$
He	5,3	57,8	2,26	0,52	5,75	0,027
H_2	33,3	65,0	12,8	0,90	4,30	0,064
Ne	44,5	41,7	25,9	1,25	3,33	0,111
A	151	75,2	48	1,26	3,16	0,116
Xe	289,8	120,2	57,9	1,31	2,90	0,132
N_2	126,1	90,1	33,5	1,33	2,96	0,131
O_2	1 544	74,4	49,7	1,31	2,69	0,142
CH_4	190,7	99,0	45,8	1,29	2,96	0,126

Cu excepția heliului și hidrogenului, la care efectele cuantice sînt importante, pentru celelalte gaze, $\overset{*}{T}_c$, $\overset{*}{V}_c$ și $\overset{*}{P}_c$ păstrează valori rezonabil constante.

Comparînd relațiile (XVII, 5—10) și (XVII, 5—11) rezultă:

$$\frac{PV}{RT} = \frac{\overset{*}{P}\overset{*}{V}}{\overset{*}{T}} = \frac{\overset{*}{V}}{\overset{*}{T}} \overset{*}{P}(\overset{*}{V}, \overset{*}{T}). \qquad \text{(XVII, 5—13)}$$

Conform principiului corespondenței, compresibilitatea PV/RT trebuie să fie o funcție universală de $\overset{*}{V}$ și $\overset{*}{T}$. Verificarea experimentală a acestei cerințe pentru gaze formate din molecule sferice nepolare reiese din figura XVII—8. În abscise sînt trecute valorile V/b în locul mărimii $\overset{*}{V}$, unde $b = 4\,\frac{4\pi}{3} N \left(\frac{\sigma}{2}\right)^3$. Pentru gazele considerate, rezultatele experimentale se așază foarte bine pe izotermele $\overset{*}{T}$.

Pentru extinderea principiului corespondenței la gaze formate din molecule poliatomice sau molecule polare[2] se introduc noi parametri în ecuația (XVII, 5—11). Astfel, moleculele de forma XY_n (ca NH_3, CCl_4, SiF_6) pot fi privite ca sisteme cu n centre identice, de forță, fiecare la distanța a de centrul moleculei. Admițînd că potențialul de interacție dintre centrele de forță este de forma (XVII, 5—8), ecuația (XVII, 5—11) devine:

$$\overset{*}{P} = \overset{*}{P}(\overset{*}{V}, \overset{*}{T}, \overset{*}{a}, n), \qquad \text{(XVII, 5—14)}$$

[1] Pentru valorile constantelor ε și σ: J. O. Hirschfelder, C. F. Curtiss, R. B. Bird, op. cit., p. 165, 1110—1111.

[2] J. O. Hirschfelder, C. F. Curtiss, R. B. Bird, op. cit., p. 247.

unde $\overset{*}{a} = a/\sigma$. Este o expresie mai generală a principiului corespondenței.

Pentru gazele formate din molecule polare se poate pleca de la un potențial de interacție de forma:

$$\varphi(r) = \varepsilon f\left(\frac{r}{\sigma}\right) - \frac{\mu^2}{r^3} g(\vartheta_1, \vartheta_2, \varphi_2 - \varphi_1), \quad \text{(XVII, 5—15)}$$

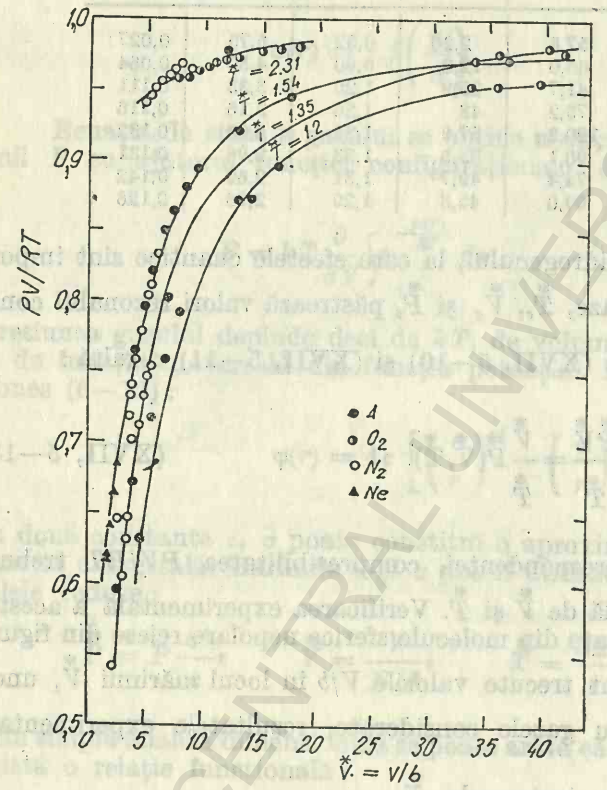


Fig. XVII—8. — Compresibilitatea în funcție de volumul redus, pentru cîteva temperaturi reduse.

în care g are semnificarea din (XVI, 5—18). Atunci, în locul ecuației (XVII, 5—11) se obține relația:

$$\overset{*}{P} = \overset{*}{P}(\overset{*}{V}, \overset{*}{T}, \overset{*}{\mu}), \quad \text{(XVII, 5—16)}$$

în care $\overset{*}{\mu} = \frac{\mu}{\sqrt{\varepsilon\sigma^3}}$. Abaterile de la proprietățile substanțelor nepolare pe care le prezintă substanțele polare, depind de valorile parametrului μ care le caracterizează.

Din tabloul XVII—5 reieșea că pentru He și H_2 constantele $\overset{*}{P}_c$, $\overset{*}{V}_c$, $\overset{*}{T}_c$ prezintă valori diferite de constantele corespunzătoare ale celor-

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

lalte gaze. Faptul este datorat efectelor cuantice. Din ecuația lui Schrödinger rezultă că pentru a aduce ecuației (XVII, 5—11) corecții cuantice trebuie să introducem raportul h^2/m. Analiza dimensională conduce la ecuația modificată corespunzătoare:

$$f(\overset{*}{P}, \overset{*}{V}, \overset{*}{T}, \overset{*}{\Lambda}) = 0 \text{ sau } \overset{*}{P} = \overset{*}{P}(\overset{*}{V}, \overset{*}{T}, \overset{*}{\Lambda}), \quad \text{(XVII, 5—17)}$$

în care parametrul $\overset{*}{\Lambda}$ este dat de expresia:

$$\overset{*}{\Lambda} = \frac{h}{(m\varepsilon\sigma^2)^{3/2}}. \quad \text{(XVII, 5—18)}$$

Deviațiile de la principiul clasic al stărilor corespondente cresc cu $\overset{*}{\Lambda}$ și dispar cînd $\overset{*}{\Lambda} \to 0$. De observat că $\overset{*}{P}_c$, $\overset{*}{V}_c$, $\overset{*}{T}_c$ nu au valori unice la punctul critic deoarece depind de $\overset{*}{\Lambda}$. Ecuația (XVII, 5—17) poate fi privită ca expresie cuanto-mecanică a principiului stărilor corespondente. Valabilitatea sa a fost verificată de de Boer[1] pentru izotopul ușor H^3 e al heliului.

[1] J. de Boer, *Physica*, 14, 139 (1948); J. de Boer, R. Lunbeck, *Physica*, 14, 510 (1948).

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Capitolul XVIII

ECUAȚIA VIRIALĂ TEORIA COEFICIENȚILOR VIRIALI

În anii care au urmat după elaborarea ecuației lui van der Waals, cercetările s-au orientat spre găsirea unor ecuații de stare empirice care să redea cît mai fidel comportarea gazelor reale. Prezentarea acestor ecuații va forma obiectul capitolului următor. Aici va fi considerată mai de aproape *ecuația virială* de stare de care se leagă întreaga dezvoltare, din acest secol, a teoriei moleculare a fluidelor dense.

1. ECUAȚIA VIRIALĂ DE STARE

Ecuația virială de stare este dată, în general, de expresia:

$$\frac{PV}{RT} = 1 + \frac{B(T)}{V} + \frac{C(T)}{V^2} + \frac{D(T)}{V^3} + \dots \quad \text{(XVIII, 1—1)}$$

Coeficienții $B(T)$, $C(T)$, $D(T)$,... sînt numiți *coeficienți viriali* (de virial): $B(T)$ este al doilea coeficient virial, $C(T)$ al treilea, $D(T)$ al patrulea...

Într-o formă puțin diferită:

$$PV = A + \frac{B''}{V} + \frac{C''}{V^2} + \frac{D''}{V^4} + \frac{E''}{V^6} + \frac{F''}{V^8},$$

ecuația virială a fost introdusă de Kamerlingh Onnes[1], care a sugerat și denumirea de coeficienți viriali. Termenii superiori în V impar lipseau din ecuația inițială. Considerații teoretice au arătat însă că trebuie incluse toate puterile volumului V.

În unele lucrări, factorul de compresibilitate PV/RT este dat printr-o serie de puteri în raport cu presiunea:

$$\frac{PV}{RT} = 1 + B'(T)P + C'(T)P^2 + D'(T)P^3 + \dots \quad \text{(XVIII, 1—2)}$$

---

[1] H. Kamerlingh Onnes, *Comm. phys. Lab. Leiden*, 1901, No. 71 și 74.

Noii coeficienți din dezvoltare sînt legați de coeficienții din (XVIII, 1—1) prin relații simple[1]:

$$B' = \frac{B}{RT};\quad C' = \frac{C - B^2}{(RT)^2},\quad D' = \frac{(D - 3BC + 2B^3)}{(RT)^3}. \qquad \text{(XVIII, 1—3)}$$

În cele ce urmează ne vom folosi exclusiv de ecuația virială și de coeficienții viriali din (XVIII, 1—1).

Considerată inițial ca ecuație empirică, ecuația virială de stare a ajuns la o însemnătate deosebită, fiind unica ecuație de stare care dispune de bază teoretică solidă. Suma termenilor în $1/V$ reprezintă abaterea gazelor reale de la comportarea gazelor perfecte și fiecărui coeficient virial îi revine o semnificare cinetico-moleculară determinată. Astfel, al doilea coeficient virial reprezintă abaterea datorată interacțiilor dintre cîte două molecule, al treilea corespunde interacțiilor dintre cîte trei molecule,... Ecuația virială de stare formează legătura dintre datele experimentale și interacțiile moleculare și constituie o piatră de încercare pentru teoriile moleculare propuse.

Tratarea teoretică a ecuației viriale de stare implică mari dificultăți și o abordare generală matematică a început numai în 1927, cu lucrările lui Ursell[2], continuate cu deosebit succes de Mayer[3], 10 ani mai tîrziu. Spre deosebire de teoria generală, teoria principalului termen din dezvoltare, a celui de al doilea coeficient virial, era cunoscută de multă vreme, grație unor aproximații simplificatoare valabile pentru densități mici, cînd dezvoltarea din (XVIII, 1—1) poate fi oprită la termenul în $1/V$.

La densități mici, abaterea de la idealitate poate fi descrisă satisfăcător de al doilea coeficient virial. La densități mari trebuie incluși în expresia coeficientului de compresibilitate și coeficienți viriali superiori, așa cum reiese din exemplul următor care se referă la azot ($T = 0°C$):

$$\text{la 1 atm}\quad \frac{PV}{RT} = 1 - 0{,}0005 + 0{,}000003 + \ldots,$$

$$\text{la 10 atm}\quad \frac{PV}{RT} = 1 - 0{,}005 + 0{,}0003 + \ldots, \qquad \text{(XVIII, 1—4)}$$

$$\text{la 100 atm}\quad \frac{PV}{RT} = 1 - 0{,}05 + 0{,}03 + \ldots.$$

Expresia generală a celui de al doilea coeficient virial a fost dată de Orenstein[4], iar aplicarea sa riguroasă la studiul forțelor intermoleculare este datorată lui Keesom[5].

---

[1] E. A. Mason, T. H. Spurling, op. cit., p. 2.
[2] H. D. Ursell, *Proc. Camb. Phil. Soc.*, 23, 685 (1927).
[3] J. E. Mayer, *J. Chem. Phys.*, 5, 67 (1937).
[4] H. Kamerlingh Onnes, W. H. Keesom, *Comm. phys. Lab. Leiden*, 1912, Supl. 23.
[5] W. H. Keesom, *Comm. phys. Lab. Leiden*, 1912, Sup. 24.

Perioada modernă de dezvoltare începe în 1924 cînd Lennard-Jones[1] introduce o expresie mai realistă pentru forţele intermoleculare şi obţine importante rezultate cantitative pentru mai multe gaze singulare.

De remarcat că o dezvoltare după puterile crescătoare ale densităţii a fost întreprinsă, mai mult sau mai puţin independent, atît de experimentatori cît şi de teoreticieni. Faptul este datorat, probabil, mai puţin unei viziuni fizice, cît mai ales modului în care sînt atacate problemele matematice complicate : cînd alte metode eşuează, se încearcă dezvoltări în serie. De aceea, unii critici afirmă, cu oarecare justificare, că ecuaţia virială de stare este un act final de disperare mai degrabă decît expresia unei legi fizice imutabile[2].

Domeniul de valabilitate al ecuaţiei viriale este limitat de convergenţa seriei. Pentru densităţile mari ale lichidelor, seria fiind divergentă, ecuaţia virială de stare se aplică cu succes la gaze de densităţi mici şi moderate.

În cele ce urmează vom deduce, mai întîi, ecuaţia virială de stare şi semnificarea coeficienţilor viriali cu ajutorul principiilor din mecanica statistică. În ultima parte a capitolului vom utiliza unele potenţiale de interacţie moleculară pentru evaluarea numerică a coeficienţilor viriali.

2. TEORIA COEFICIENŢILOR VIRIALI ŞI A ECUAŢIEI VIRIALE DE STARE

Vom considera un gaz singular format din molecule monoatomice în care potenţialul de interacţie moleculară este dat de suma interacţiilor dintre perechi de molecule. Tratarea riguroasă a acestui sistem simplu va putea fi generalizată apoi pentru sisteme mai complicate.

Pentru a aplica metoda funcţiilor de partiţie la deducerea ecuaţiilor de stare, se pleacă de la relaţia (X, 3—18) :

$$P = kT\left(\frac{\partial \ln Z_N}{\partial V}\right)_T, \qquad \text{(XVIII, 2—1)}$$

în care s-a notat prin Z_N funcţia de partiţie a ansamblului canonic :

$$Z_N = \frac{1}{N!h^{3N}} \iint e^{\frac{-H(p,r)}{kT}} dp\ dr, \qquad \text{(XVIII, 2—2)}$$

în care $dp = dp_1\, dp_2 \ldots dp_N$, $dr = dr_1\, dr_2 \ldots dr_N$, iar $dp_i = dp_{x_i} dp_{y_i} dp_{z_i}$ şi $dr_i = dx_i\ dy_i\ dz_i$,

$$H = \sum_{i=1}^{N} \frac{1}{2m}(p_{x_i}^2 + p_{y_i}^2 + p_{z_i}^2) + U(r_1, r_2 \ldots r_N), \text{(XVIII, 2—3)}$$

---

[1] J. E. Lennard-Jones, *Proc. Roy. Soc.*, A 106, 463 (1924) ; 43, 461 (1931) ; *Physica*, *4*, 941 (1937).

[2] E. A. Mason, T. H. Spurling, op. cit., p. 8.

$U(r_1, \ldots, r_N)$ fiind energia totală de interacție a celor $\frac{N(N-1)}{2}$ perechi de molecule din gaz, cînd moleculele se află în configurația $r_1, \ldots, r_N$. Integrarea în raport cu r_i se extinde la întregul volum al gazului, cînd Z_N devine funcție de N, V, T.

Integrînd în raport cu momentele, Z_N devine:

$$Z_N = \frac{1}{N!\Lambda^{3N}} \int_V e^{-U(r)/kT} \, dr, \qquad \text{(XVIII, 2—4)}$$

în care:

$$\Lambda = \left(\frac{h^2}{2\pi m k T} \right)^{1/2}.$$

Integrala din (X, 3—10):

$$Q_N = \frac{1}{N!} \int_V e^{-U(r)/kT} \, dr \qquad \text{(XVIII, 2—5)}$$

este integrala de configurație sau configurațională. Este o integrală complicată, de ordinul $3N$, care, în general, nu poate fi efectuată. Se poate însă rezolva pe o cale ocolită pe care o vom reda în cele ce urmează:

Să exprimăm simplificarea menționată mai înainte, privind energia de interacție U ca sumă a potențialelor datorate perechilor de molecule:

$$U(r_1 \ldots r_N) = \sum_{1 \leq i < j \leq N} u(r_{ij}), \qquad \text{(XVIII, 2—6)}$$

unde $u(r_{ij})$ este potențialul intermolecular de forță dintre moleculele i, j în funcție de distanța r_{ij} dintre acestea. Să introducem totodată funcția f_{ij} definită prin relația:

$$f_{ij} = e^{-u(r_{ij})/kT} - 1. \qquad \text{(XVIII, 2—7)}$$

Atunci:

$$e^{-U(r)/kT} = e^{-\Sigma u(r_{ij})/kT} = \prod e^{-u(r_{ij})/kT} = \prod_{1 \leq i < j \leq N} (1 + f_{ij}). \qquad \text{(XVIII, 2—8)}$$

Efectuînd produsul se obține:

$$e^{-U(r)/kT} = 1 + \Sigma f_{ij} + \Sigma f_{ij} f_{kl} + \ldots \qquad \text{(XVIII, 2—9)}$$

Pentru o configurație $r_1 \ldots r_N$, termenii în f din (XVIII, 2—9) reprezintă contribuții la funcția $e^{-U(r)/kT}$ a forțelor intermoleculare. În figura XVIII—1 sînt prezentate $u(r)$ și $f(r)$ în funcție de distanța intermoleculară r, din care se vede că $f(r_{ij})$ este nulă în afară de cazul cînd r_{ij} are valoare mică, de ordinul a cîteva diametre moleculare și chiar mai mică.

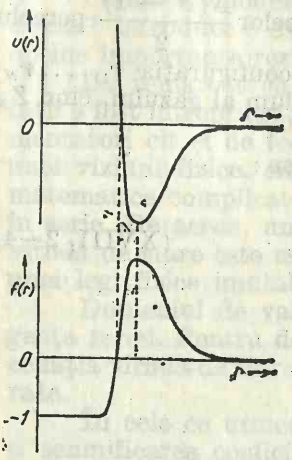


Fig. XVII—1 — $u(r)$ şi $f(r)$ în funcţie de distanţa intermoleculară r.

Fiecare termen din (XVIII, 2—9) corespunde unei combinaţii posibile de la zero pînă la $N(N-1)/2$ funcţii f în care fiecare factor f_{ij} indică legătura de interacţie dintre moleculele i, j. Pentru a facilita calculele, se reprezintă fiecare termen printr-o diagramă în care moleculele constau din cerculeţe iar legăturile dintre ele din segmente de drepte. În figura XVIII — 2 este redată diagrama, pentru $N = 20$ care corespunde termenului:

$$f_{1,2}f_{3,4}f_{4,5}f_{7,12}f_{8,14}f_{9,10}f_{13,17}f_{13,18}f_{14,15}f_{17,18} = \quad \text{(XVIII, 2—10)}$$

$$=(f_{1,2})(f_{7,12})(f_{8,14}f_{14,15})(f_{13,17}f_{13,18}f_{17.18})(f_{3.4}f_{4,5}f_{5.10}f_{9,10}).$$

La fiecare termen din ecuaţia (XVIII, 2—9) corespunde o asemenea diagramă şi invers, pentru fiecare diagramă există un termen în această ecuaţie. Moleculele dintr-o diagramă direct sau indirect legate între ele prin drepte formează un *cluster*. În exemplul considerat mai înainte există 5 clustere de cîte o moleculă, 2 clustere de cîte 2 molecule, două clustere de cîte 3 molecule, şi un cluster de 5 molecule.

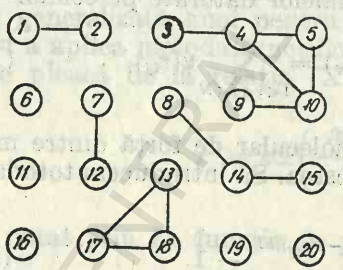


Fig. XVIII—2. — Diagramă de clustere, pentru $N = 20$.

Există, în general, multe moduri de a grupa în clustere un set de molecule. Dintr-un set de 3 molecule, spre exemplu, pot fi constituite 4 clustere: fig. XVIII—3.

Numim *sumă de clustere* $S_{i,j,k}\ldots$ suma tuturor termenilor care leagă fiecare moleculă $i, j, k\ldots$ exclusiv, în clusterul considerat. Spre exemplu, din figura XVIII—3 rezultă:

$$S_{1,2,3} = f_{12,}f_{2;3} + f_{1;2}f_{1;3} + f_{1;3}f_{2;3} + f_{1;2}f_{1;3}f_{2.3}. \quad \text{(XVIII, 2—11)}$$

De reţinut:

$$S_{1;2} = f_{1,2}, \quad \text{(XVIII, 2—12)}$$

$$S_1 = 1. \quad \text{(XVIII, 2—13)}$$

Un *produs de S sume* se constituie astfel ca fiecare moleculă să figureze odată și numai odată în indice. Pentru $N = 20$, rezultă din figura XVIII—2:

$$S_6\, S_{11} S_{16} S_{19} S_{20} S_{1,2} S_{7,12} S_{8,14,15} S_{13,17,18} S_{3,4,5,9,10}. \qquad \text{(XVIII, 2—14)}$$

Înlocuind în această expresie sumele S definite mai înainte și dezvoltînd produsul, rezultă o sumă care va conține toți termenii din (XVIII, 2—9) compatibilă cu restricțiile:

Moleculele 6, 11, 16, 19, 20 se află în clustere unitate,
„ 1, 2 și 7, 12 sînt legate în cîte un cluster,
„ 8, 14, 15 și 13, 17, 18 sînt legate în cîte un cluster,
„ 3, 4, 5, 9, 10 sînt legate într-un cluster.

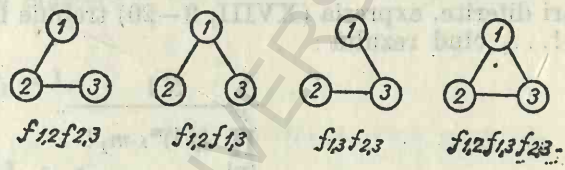


Fig. XVIII—3. — Clustere de cîte 3 molecule.

Se numesc *integrale de cluster* expresiile $b_j(V, T)$ de forma:

$$b_j(V, T) = \frac{1}{j!\, V} \int_V \cdots \int S_{1,2,\ldots,j}\, d\mathbf{r}_1\, d\mathbf{r}_2 \ldots d\mathbf{r}_j. \qquad \text{(XVIII, 2—15)}$$

Deoarece $S_1 = 1$ rezultă:

$$b_1 = 1/V \int_V S_1 d\mathbf{r}_1 = 1. \qquad \text{(XVIII, 2—16)}$$

În expresia integralelor b_j este indiferent care j molecule figurează ca indice în S de sub semnul sumă; se obține aceeași funcție în fiecare caz.

În urma acestei definiții să considerăm integrala unui produs de sume, cum ar fi (XVIII, 2—14):

$$I = \int_V \cdots \int S_6 S_{11} \ldots S_{3,4,5,9,10}\, d\mathbf{r}_1 \ldots d\mathbf{r}_{20}. \qquad \text{(XVIII, 2—17)}$$

Integrala multiplă poate fi pusă sub forma unui produs de integrale în S deoarece fiecare $S_{i,j,k,\ldots}$ depinde numai de coordonatele moleculei din indice. Deci:

$$I = (1!Vb_1)^5\, (2!Vb_2)^2\, (3!Vb_3)^2\, (5!Vb_5). \qquad \text{(XVIII, 2—18)}$$

Generalizînd acest rezultat pentru un produs de sume S care ar reprezenta m_1 clustere unitate, m_2 clustere de cîte 2 molecule, ... m_j clustere de cîte j molecule, ..., putem scrie:

$$I = (1!\, Vb_1)^{m_1}\, (2!\, Vb_2)^{m_2} \ldots (j!\, Vb_j)^{m_j} \ldots \qquad \text{(XVIII, 2—19)}$$

Se pune acum întrebarea cîte produse de sume S din toate produsele posibile dau rezultatul din (XVIII, 2—19), adică în cîte moduri diferite pot fi împărţite N molecule în grupe sau clustere aşa ca să existe m_1 clustere unitate, m_2 clustere de cîte 2 molecule,... m_j clustere de j molecule,...? Cele N molecule sînt presupuse discernabile deoarece de indiscernabilitatea moleculelor s-a ţinut seama odată prin factorul $(N!)^{-1}$ din (XVIII, 2—4). Numărul modurilor de a repartiza N obiecte discernabile aşa ca în m_1 cutii să intre cîte un obiect, în m_2 cutii cîte 2 obiecte,... este dat de expresia:

$$\frac{N!}{(1!)^{m_1}(2!)^{m_2}\dots(j!)^{m_j}\dots}. \qquad \text{(XVIII, 2—20)}$$

Deoarece interschimbarea moleculelor între clustere nu poate duce la stări diferite, expresia (XVIII, 2—20) trebuie împărţită prin $m_1!\, m_2!\dots$, $m_j!\dots$, cînd rezultă:

$$\frac{N!}{\prod_{j=1}^{N}(j!)^{m_j}\, m_j!}. \qquad \text{(XVIII, 2—21)}$$

Produsul dintre (XVIII, 2—19) şi (XVIII, 2—21) reprezintă astfel contribuţia la partea dreaptă din ecuaţia (XVIII, 2—9), adică la (XVIII, 2—5), datorată tuturor termenilor din ecuaţia (XVIII, 2—9) asociaţi cu acele produse de sume S care reprezintă distribuţia de clusteri $m_1, m_2,\dots, m_j\dots$ Această contribuţie este:

$$N!\prod_{j=1}^{N}\frac{(Vb_j)^{m_j}}{m_j!}. \qquad \text{(XVIII, 2—22)}$$

Contribuţia la Q_N trebuie să constea din setul de $m_1, m_2,\dots, m_j\dots$ compatibil cu condiţia $\sum_{j=1}^{N} jm_j = N$. Deci:

$$Q_N = \sum_m \left[\prod_{j=1}^{N}\frac{(Vb_j)^{m_j}}{m_j!}\right], \qquad \text{(XVIII, 2—23)}$$

$$\sum_{j=1}^{N} jm_j = N,$$

$$Z_N = \frac{N!}{\Lambda^{3N}}\sum_m\left[\prod_{j=1}^{N}\frac{(Vb_j)^{m_j}}{m_j!}\right]. \qquad \text{(XVIII, 2—24)}$$

Dacă molecula j este fixată în poziţia r_j, integrarea în raport, cu coordonatele celorlalte $j-1$ molecule este diferită de zero numai în spaţiul configuraţiilor în care $r_{ij}(i = 1, 2,\dots, j-1)$ are valori mici, adică dacă toate cele $j-1$ molecule se găsesc în apropiere de punctul r_j. Cînd r_j se

găsește la o distanță de cîteva diametre moleculare de peretele recipientului, neglijabilă față de volumul V al acestuia iar j este mic comparativ cu V/r_0^3, r_0 fiind de ordinul de mărime al unui diametru molecular, rezultatul integrării în raport cu $r_j \ldots r_{j-1}$ devine independent de punctul r_j și de volumul V, adică:

$$\int_V \ldots \int S_{1,2,\ldots,j}\, \mathrm{d}\boldsymbol{r}_1 \ldots \mathrm{d}\boldsymbol{r}_j = F(T)\,;\; b_j = \frac{1}{j!V}\int_V F(T)\mathrm{d}\boldsymbol{r}_j = \frac{F(T)}{j!}. \qquad \text{(XVIII, 2—25)}$$

Dar pentru un volum dat V și valori ale lui j suficient de mari, b_j depinde atît de volum cît și de temperatură.

Din (XVIII, 2—11) — (XVIII, 2—13) rezultă următoarele expresii pentru cîteva integrale de cluster:

$$b_1 = \frac{1}{V}\int_V S_1 \mathrm{d}\boldsymbol{r}_1 = \frac{1}{V}\int_V \mathrm{d}\boldsymbol{r}_1 = 1,$$

$$b_2 = \frac{1}{2V}\int_V \int S_{12}\mathrm{d}\boldsymbol{r}_1\, \mathrm{d}\boldsymbol{r}_2 = \frac{1}{2V}\int_V \int f_{12}\, \mathrm{d}\boldsymbol{r}_1\, \mathrm{d}\boldsymbol{r}_2 =$$

$$= \frac{1}{2V}\int_V \int \left(\mathrm{e}^{-\frac{u(r_{12})}{kT}} - 1\right)\mathrm{d}\boldsymbol{r}_1\, \mathrm{d}\boldsymbol{r}_2 = \frac{1}{2}\int_0^\infty (\mathrm{e}^{-u(r)/kT} - 1)\, 4\pi r^2\, \mathrm{d}r,$$

$$b_3 = \frac{1}{6V}\iint_V \int S_{1,2,3}\, \mathrm{d}\boldsymbol{r}_1\, \mathrm{d}\boldsymbol{r}_2\, \mathrm{d}\boldsymbol{r}_3 =$$

$$= \frac{1}{6V}\int_V \iint (f_{1,2}f_{2,3} + f_{1,2}f_{1,3} + f_{1,3}f_{2,3} + f_{1,2}f_{1,3}f_{2,3})\, \mathrm{d}\boldsymbol{r}_1\, \mathrm{d}\boldsymbol{r}_2\, \mathrm{d}\boldsymbol{r}_3 =$$

$$= \frac{1}{6V}\int_V \iint (\mathrm{e}^{-u(r_{1,2})/kT} - 1)(\mathrm{e}^{-u(r_{23})/kT} - 1) + (\mathrm{e}^{-u(r_{12})/kT} - 1) \times$$

$$\times (\mathrm{e}^{-u(r_{13})/kT} - 1) + (\mathrm{e}^{-u(r_{13})/kT} - 1)(\mathrm{e}^{-u(r_{23})/kT} - 1) +$$

$$+ (\mathrm{e}^{-u(r_{12})/kT} - 1)(\mathrm{e}^{-u(r_{13})/kT} - 1)(\mathrm{e}^{-u(r_{23})/kT} - 1)\, \mathrm{d}\boldsymbol{r}_1 \mathrm{d}\boldsymbol{r}_2 \mathrm{d}\boldsymbol{r}_3 =$$

$$= 1/6 \int_V \int (\mathrm{e}^{-u(r_{21})/kT} - 1)(\mathrm{e}^{-u(r_{31})/kT} - 1)(\mathrm{e}^{-u(r_{23})/kT} - 1)\, \mathrm{d}r_{21}\, \mathrm{d}r_{31} +$$

$$+ 1/2 \left[\int_0^\infty \mathrm{e}^{-u(r)/kT} - 1)\, 4\pi r^2 \mathrm{d}r\right]^2,$$

BCUJASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

unde $r = r_{1,2} \ldots$, iar energia sistemului de trei molecule este $u(r_{12}) + u(r_{13}) + u(r_{2,3})$.

Pentru a obține presiunea gazului vom pleca de la funcția de partiție a marelui ansamblu canonic, dată de (X, 4—22):

$$\mathcal{Z}_G = \sum_{N>0} Z(N, V, T)\, \lambda^N, \qquad \text{(XVIII, 2—26)}$$

$$\mathcal{Z}_G = \sum_{N>0} Q(N, V, T)\, z^N, \qquad \text{(XVIII, 2—27)}$$

în care:

$$\lambda = e^{\mu/kT}, \qquad \text{(XVIII, 2—28)}$$

$$z = \frac{\lambda}{\Lambda^3}. \qquad \text{(XVIII, 2—29)}$$

Din ultimele două ecuații rezultă:

$$\frac{\mu}{kT} = \ln\Lambda^3 + \ln z. \qquad \text{(XVIII, 2—30)}$$

Pe de altă parte, în termodinamică se demonstrează relațiile:

$$\frac{\mu}{kT} = \ln\frac{\Lambda^3}{kT} + \ln P, \quad P \to 0, \qquad \text{(XVIII, 2—31)}$$

$$\frac{\mu}{kT} = \ln\frac{\Lambda^3}{kT} + \ln f(\text{în general}), \qquad \text{(XVIII, 2—32)}$$

în care f este *fugacitatea* gazului care se normează prin condiția:

$$\lim f = P, \text{ cînd } P \to 0. \qquad \text{(XVIII, 2—33)}$$

Deci:

$$z = f/kT. \qquad \text{(XVIII, 2—34)}$$

Să considerăm acum seria infinită:

$$X = \sum_{j>1} b_j(V, T)\, z^j. \qquad \text{XVIII, 2—35)}$$

Atunci:

$$e^{VX} = e^{\sum_{j>1} Vb_j z^j} = \prod_{j>1} e^{Vb_j z^j} = \prod_{j>1}\left[\sum_{m_j>0} \frac{1}{m_j!}(Vb_j)^{m_j} z^{jm_j}\right]. \qquad \text{(XVIII, 2—36)}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Coeficientul lui z^N din ultima ecuație este:

$$\sum_m \left[\prod_{j=1}^{N} \frac{(Vb_j)^{m_j}}{m_j!} \right]; \left(\sum_{j=1}^{N} j m_j = N \right). \qquad \text{(XVIII, 2—37)}$$

Dar această expresie este tocmai Q_N din ecuația (XVIII, 2—23). Deci:

$$e^{VX} = \sum_{N>0} Q(N) z^N = \Xi_G, \qquad \text{(XVIII, 2—38)}$$

de unde:

$$\frac{1}{V} \ln \Xi_G = \sum_{j>1} b_j(V, T) z^j. \qquad \text{(XVIII, 2—39)}$$

S-a arătat mai sus că pentru un volum V mare dar finit:

$$b_j(V, T) = b_j(T). \qquad \text{(XVIII , 2—40)}$$

Ecuația precedentă devine:

$$\ln \Xi_G = V \sum_{j>1} b_j(T) z^j. \qquad \text{(XVIII, 2—41)}$$

Formînd expresia presiunii, cu ajutorul ecuației (X, 4—12) se obține:

$$P = kT \sum_{j>1} b_j(T) z^j \quad \text{sau} \quad \frac{P}{kT} = \sum_{j>1} b_j(T) z^j. \qquad \text{(XVIII, 2—42)}$$

Pentru aplicații este preferabil însă ca raportul P/kT să fie exprimat în funcție de $\bar{N}/V$ în loc de z. Pentru aceasta, utilizăm ecuația (X, 4—11) din care rezultă:

$$\bar{N} = kT \left(\frac{\partial \ln \Xi_G}{\partial \mu} \right)_{T,V} = z \left(\frac{\partial \ln \Xi_G}{\partial z} \right)_{V,T}. \qquad \text{(XVIII, 2—43)}$$

Comparînd ultima egalitate cu (XVIII, 2—41) se obține:

$$\frac{\bar{N}}{V} = \sum_{j>1} j b_j(T) z^j. \qquad \text{(XVIII, 2—44)}$$

Cum $\bar{N}/V = \rho$, acest rezultat mai poate fi scris sub forma:

$$\rho = \sum_{j>1} j\, b_j(T) z^j. \qquad \text{(XVIII, 2—45)}$$

BCU IAȘI / CENTRALA UNIVERSITY LIBRARY

Pentru a deduce o expresie avantajoasă a factorului de compresibilitate PV/NkT este convenabil să se înlocuiască integralele de cluster b_j prin integralele clusterilor ireductibili β_k. Integrala unui cluster ireductibil β_k este definită prin expresia :

$$\beta_k = \frac{1}{k!V}\int_V \cdots \int S'_{1,2..k+1}\, dr_1 \ldots dr_{k+1}, \qquad \text{(XVIII, 2—46)}$$

unde $S'_{1,2..k+1}$ este suma clusterilor ireductibili[1]. Între b_j și β_k există relația :

$$b_j = \frac{1}{j^2}\sum_n \left[\prod_{k=1}^{j-1}\frac{(j\beta_k)^{n_k}}{n_k!}\right], \qquad \text{(XVIII, 2—47)}$$

$$\left(\sum_{k=1}^{j-1} kn_k = j-1\right)$$

asemănătoare în formă cu (XVIII, 2—23). Cu ajutorul acestei relații se calculează următoarele expresii pentru b_j :

$$b_2 = \frac{\beta_1}{2},\quad b_3 = \frac{\beta_1^2}{2} + \frac{\beta_2}{3},\quad b_4 = \frac{2\beta_1^3}{3} + \beta_1\beta_2 + \frac{1}{4}\beta_3. \qquad \text{(XVIII, 2—48)}$$

Importante pentru aplicații sînt și expresiile integralelor β_k în funcție de b_j :

$$\beta_1 = 2b_2,\quad \beta_2 = 3b_3 - 6b_2^2,\quad \beta_3 = 4b_4 - 24b_2b_3 + \frac{80}{3}\, b_2^3. \qquad \text{(XVIII, 2—49)}$$

Pentru a obține expresia factorului de compresibilitate în forma virială, vom înlocui mărimea z din ecuația (XVIII, 2—45) prin dezvoltarea :

$$z = \rho + a_2\rho^2 + a_3\rho^3 + \ldots \qquad \text{(XVIII, 2—50)}$$

și vom egala coeficienții fiecărei puteri a lui ρ cu zero pentru a determina coeficienții a_i. Rezultă. :

$$a_2 = -2b_2,\ a_3 = -3b_3 - 4a_2b_2 = -3b_3 + 8b_2^2,$$

$$a_4 = -4b_4 + 30b_2b_3 - 40b_2^3, \ldots \qquad \text{(XVIII, 2—51)}$$

Înlocuind coeficienții a_i în (XVIII, 2—50), se obține :

$$z = \rho - 2b_2\rho^2 + (8b_2^2 - 3b_3)\rho^3 + \ldots \qquad \text{(XVIII, 2—50')}$$

---

[1] Despre clusterii ireductibili : Apendice XV.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Purtînd apoi această expresie în (XVIII, 2—42) și ținînd seama de (XVIII, 2—48) rezultă :

$$\frac{PV}{NkT} = 1 - b_2\rho + (4b^2 - 2b_3)\,\rho^2 + \ldots = 1 - \frac{1}{2}\,\beta_1\rho - \frac{2}{3}\beta_2\rho^2 \ldots \qquad \text{(XVIII, 2—52)}$$

Se vede ușor că expresia generală completă a coeficientului de compresibilitate este :

$$\frac{PV}{NkT} = 1 - \sum_{k\geqslant 1} \frac{k}{k+1}\,\beta_k\rho^k$$

sau :

$$\frac{PV}{NkT} = 1 - \sum_{k\geqslant 1} \frac{k}{k+1}\,\beta_k\left(\frac{N}{V}\right)^k. \qquad \text{(XVIII, 2—53)}$$

Comparînd acest rezultat cu ecuația virială (XVIII, 1—1), rezultă imediat semnificarea moleculară a coeficienților viriali și modul de evaluare a acestora din (XVIII, 2—53). Astfel, coeficientului virial B_n de ordinul n îi revine expresia :

$$B_n = -\frac{n-1}{n}\,\beta_{n-1}, \qquad \text{(XVIII, 2—54)}$$

din care decurg relațiile :

$$B(T) = -\frac{1}{2}\,N\beta_1,\ C(T) = -\frac{2}{3}N^2\,\beta_2,\ D(T) = -\frac{3}{4}N^3\beta_3 \ldots \qquad \text{(XVIII, 2—55)}$$

Din aceste relații ne vom folosi în alineatul următor.

În afară de metoda algebrică utilizată mai sus pentru a obține factorul de compresibilitate în formă virială — ec. (XVIII, 2—50) — (XVIII, 2—53) — au fost dezvoltate și alte metode [1] de care nu ne vom ocupa. În încheiere, vom menționa pe scurt expresia coeficienților viriali pentru potențiale de interacție moleculară dependente de unghiuri, considerînd numai gaze formate din molecule asimilabile cu rotatori rigizi. Hamiltonianul unui asemenea gaz, format din N rotatori rigizi de masă m și de moment de inerție I este dat de expresia :

$$\mathrm{H}(p, q) = \sum_i \frac{1}{2m}\,p_i^2 + \sum_i \frac{1}{2I}\left(p_{\vartheta_i}^2 + \frac{p_{\varphi_i}^2}{\sin^2\vartheta_i}\right) + \Phi(q), \qquad \text{(XVIII, 2—56)}$$

[1] A se vedea : T. L. Hill, „Statistical Mechanics", New York, Toronto, London, 1956, p. 144. După această lucrare ne-am orientat la întocmirea acestui alineat.

în care q reprezintă coordonatele x, y, z, ϑ, φ, necesare pentru a specifica locul și orientarea unei molecule. În acest caz, funcția de partiție a sistemului este:

$$Z_N = \frac{1}{N!\,h^{3N}} \int \dots \int e^{-\frac{H(q,p)}{kT}} dx_1 dy_1 dz_1 d\vartheta_1 d\varphi_1 \dots dp_{x_1}\, dp_{y_1}\, dp_{z_1} dp_{\vartheta_1}\, dp_{\varphi_1} \dots \quad \text{(XVIII, 2—57)}$$

Integrînd în raport cu momentele se obține:

$$Z_N = \frac{1}{N!\,\lambda_{tr.}^{3N}\lambda_{rot.}^{2N}} \int \dots \int e^{-\frac{\Phi(q)}{kT}} dx_1 dy_1 dz_1 \sin\vartheta_1 d\vartheta_1 d\varphi_1 \dots dx_N dy_N dz_N \sin\vartheta_N d\vartheta_N d\varphi_N, \quad \text{(XVIII, 2—58)}$$

unde

$$\lambda_{tr} = \left(\frac{h^2}{2\pi mkT}\right)^{1/2}, \quad \lambda_{rot} = \left(\frac{h^2}{2\pi IkT}\right)^{1/2}.$$

Această expresie mai poate fi pusă sub forma:

$$Z_N = \frac{(4\pi)^N}{N!\,\lambda_{tr.}^{3N}\,\lambda_{rot.}^{2N}} \int \dots \int e^{-\frac{\Phi(q)}{kT}} dq_1 \dots dq_N, \quad \text{(XVIII, 2—59)}$$

în care:

$$dq_i = \frac{1}{4\pi}\, dx_i\, dy_i\, dz_i \sin\vartheta_i\, d\vartheta_i\, d\varphi_i,$$

4π este un factor de normalizare, pentru ca b_1 să fie unitate.

Formulele finale pentru al doilea și al treilea coeficient virial, cînd potențialele de interacție depind de unghiuri, sînt [1]:

$$B(T) = -\frac{N}{32\pi^2 V} \iint f_{12}\, dq_1 dq_2 = \quad \text{(XVIII, 2—60)}$$

$$= -\frac{N}{4} \int_0^\infty \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \int_0^\pi f_{12} \sin\vartheta_1\, d\vartheta_1 \sin\vartheta_2\, d\vartheta_2\, d(\varphi_2 - \varphi_1)\, dr_{12},$$

$$C(T) = -\frac{N^2}{192\pi^3 V} \iiint f_{12} f_{13} f_{23}\, dq_1 dq_2 dq_3, \quad \text{(XVIII, 2—61)}$$

unde f_{ij} din (XVIII, 2—7) sînt funcții nu numai de distanța intermoleculară ci și de cele trei unghiuri necesare pentru a specifica orientarea mutuală a celor două molecule.

---

[1] J. O. Hirschfelder, C. F. Curtiss, R. B. Bird, op. cit., p. 153.

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

3. CALCULUL COEFICIENȚILOR VIRIALI PENTRU CÎTEVA POTENȚIALE DE INTERACȚIE

În cele ce urmează vor fi utilizate rezultatele de mai înainte pentru cîteva modele moleculare simple și pentru a deduce astfel ecuația virială de stare. Vor fi considerate mai întîi potențiale independente de unghi.

Cel mai simplu este potențialul de interacție al *moleculelor* asimilabile cu *sfere rigide*, dat de (XVI, 5—1): În expresia coeficientului al doilea virial:

$$B(T) = -\frac{1}{2} N\beta_1 = Nb_2 = -2\pi N \int_0^\infty \left(e^{-\frac{\varphi(r)}{kT}} - 1 \right) r^2 \, dr, \quad \text{(XVIII, 3—1)}$$

vom sumîmpărți integrala în două domenii:

$$\int_0^\sigma \left(e^{-\varphi(r)/kT} - 1 \right) r^2 dr + \int_\sigma^\infty \left(e^{-\varphi(r)/kT} - 1 \right) r^2 dr,$$

σ fiind diametrul molecular. În prima integrală $\varphi(r) = \infty$ și $e^{-\varphi(r)/kT} = 0$: rezultatul integrării este $-\sigma^3/3$. În integrala a doua $\varphi(r)=0$, $e^{-\varphi(r)/kT} = 1$ și integrala este nulă. Deci:

$$B(T) = \frac{2}{3} \pi N \sigma^3 = 4 \frac{4\pi}{3} N \left(\frac{\sigma}{2} \right)^3 = b_0,$$

b_0 fiind covolumul din ecuația lui van der Waals. Repetînd calculul pentru ceilalți coeficienți se obțin următoarele rezultate:

$$B = b_0, \; C = \frac{5}{8} b_0^2, \; D = 0{,}2869 \, b_0^3, \; E = (0{,}115 \pm 0{,}005) \, b_0^4. \quad \text{(XVIII,3—2)}$$

Pentru gaze formate din molecule sferice rigide, coeficienții viriali sînt pozitivi și independenți de temperatură. Factorul de compresibilitate PV/RT este supraunitar și funcție numai de densitate.

La temperaturi ridicate, cînd atracția dintre molecule este neglijabilă modelul molecular al sferelor rigide constituie o aproximație acceptabilă. Spre exemplu în studiile de balistică interioară, se aplică cu succes la aproximarea ecuației de stare a gazeler fierbinți rezultate din arderea pulberii.

În potențialul *groapă dreptunghiulară* trebuie deosebite 3 domenii distincte: între 0 și σ, σ și $R\sigma$, $R\sigma$ și ∞. Al doilea coeficient virial poate fi scris sub forma:

$$B(T) = -2\pi N \left[\int_0^\sigma (e^{-\frac{\varphi(r)}{kT}} - 1) \, r^2 \, dr + \int_\sigma^{R\sigma} (e^{-\frac{\varphi(r)}{kT}} - 1) r^2 \, dr + \right.$$

$$\left. + \int_{R\sigma}^\infty (e^{-\frac{\varphi(r)}{kT}} - 1) r^2 \, dr \right].$$

Valoarea primei integrale este $-\frac{\sigma^3}{3}$; a doua integrală este egală cu $\sigma^3/3\ (R^3-1)\ (e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}-1)$, iar ultima integrală este nulă. Rezultă astfel:

$$B(T) = b_0[1-(R^3-1)\ (e^{-\varepsilon/kT}-1)]. \qquad \text{(XVIII, 3—3)}$$

Al doilea coeficient virial obținut cu ajutorul potențialului groapă dreptunghiulară concordă cu cel dedus din potențialul lui Lennard-Jones (6—12), utilizînd în ambele cazuri același diametru molecular σ și luînd $R = 1{,}8$, iar adîncimea groapei, $0{,}56\ \varepsilon$.

Al treilea coeficient este complicat [1] și valoarea sa diferă de valoarea coeficientului al treilea virial obținut cu ajutorul potențialului lui Lennard-Jones (6—12). Potențialul groapă dreptunghiulară a fost utilizat și pentru calculul coeficienților viriali ai amestecurilor de gaze.

Potențialul groapă dreptunghiulară [2] se dovedește util pentru formarea ecuației viriale de stare a gazelor constituite din molecule complexe (CO_2, NH_3, molecule organice ca C_2H_6, CH_3Cl, ...).

Înlocuind *potențialul lui Sutherland* din (XVI, 5—6) în expresia coeficientului virial $B(T)$ se obține:

$$B(T) = -2\pi N\int_0^{\sigma}(e^{-\varphi(r)/kT}-1)\,r^2\,dr - 2\pi N\int_{\sigma}^{\infty}(e^{br-n/kT}-1)\,r^2\,dr = \qquad \text{(XVIII, 3—4)}$$

$$= b_0\left[1-\sum_{j=1}^{\infty}\frac{1}{j!}\left(\frac{3}{j^{n-3}}\right)\left(\frac{b}{\sigma^n kT}\right)^j\right].$$

A doua integrală s-a efectuat dezvoltînd mai întîi exponențiala în serie Taylor. Potențialul lui Sutherland este o versiune simplificată a potențialului lui Lennard-Jones, cu o repulsie intermoleculară abruptă.

Pe o scară largă este utilizat, pentru a deduce proprietățile atît ale stării fluide (gaze, lichide) cît și solide, *potențialul lui Lennard-Jones* (6—12), dat de ecuația (XVI, 5—11). În considerațiile ce urmează, vor fi folosite următoarele mărimi reduse:

$$\overset{*}{r} = \frac{r}{\sigma}, \quad \overset{*}{T} = \frac{kT}{\varepsilon},$$

$$\overset{+}{B} = \frac{B}{\frac{2}{3}\pi N\sigma^3} = \frac{B}{b_0}, \quad \overset{+}{C} = \frac{C}{b_0^2}, \qquad \text{(XVIII, 3—5)}$$

$$\overset{+}{B}_k = \overset{*}{T}{}^k\left(\frac{d^k\overset{+}{B}}{d\overset{*}{T}{}^k}\right), \quad \overset{+}{C}_k = \overset{*}{T}{}^k\left(\frac{d^k\overset{+}{C}}{d\overset{*}{T}{}^k}\right).$$

---

[1] J. O. Hirschfelder, C. F. Curtiss, R. B. Bird, op. cit., p. 158.

[2] Pentru coeficienții viriali corespunzători potențialelor groapă triunghiulară și groapă trapezoidală: E. A. Mason, T. H. Spurling, op. cit., p. 194, 196.

Din expresia coeficientului al doilea virial:

$$B(T) = -2\pi N \int_0^\infty (e^{-\varphi(r)/kT} - 1)\, r^2\, dr,$$

integrînd prin părți rezultă:

$$B(T) = -\frac{2\pi N}{3kT} \int_0^\infty r^3 \frac{d\varphi}{dr} e^{-\varphi(r)/kT}\, dr. \qquad \text{(XVIII, 3—6)}$$

Înlocuind aici potențialul lui Lennard-Jones (6—12) din (XVI, 5—11) și ținînd seama de expresiile mărimilor reduse, se obține ecuația:

$$\overset{+}{B}(T) = -\frac{4}{\overset{*}{T}} \int_0^\infty \overset{*}{r}^2 \left(-\frac{12}{\overset{*}{r}^{12}} + \frac{6}{\overset{*}{r}^6} \right) e^{-\frac{4}{T}\left(\frac{1}{\overset{*}{r}^{12}} - \frac{1}{\overset{*}{r}^6}\right)} d\overset{*}{r}. \qquad \text{(XVIII, 3—7)}$$

Dezvoltînd în serie exponențiala, integrarea poate fi efectuată analitic. Al doilea coeficient de virial redus este atunci:

$$\overset{+}{B}(\overset{*}{T}) = \sum_{j=0}^{\infty} b^{(j)}\, \overset{*}{T}^{-2j+1/4}, \qquad \text{(XVIII, 3—8)}$$

iar $B(T)$

$$B(T) = b_0 \overset{+}{B}(\overset{*}{T}). \qquad \text{(XVIII, 3—9)}$$

Coeficientului $b^{(j)}$, care nu trebuie confundat cu integrala de cluster b_j, îi revine expresia:

$$b^{(j)} = \frac{2^{j+\frac{1}{2}}}{4j!}\, \Gamma\left(\frac{2j-1}{4}\right), \qquad \text{(XVIII, 3—10)}$$

în care Γ reprezintă funcția lui Euler de speța a doua. Pentru temperaturi reduse $\overset{*}{T}$, mai mari decît 4, suma (XVIII, 3—8) converge repede. Pentru valori mai reduse ale temperaturii $\overset{*}{T}$, convergența este mai înceată și trebuie însumați mai mulți termeni din dezvoltare.

Atît valorile numerice ale coeficientului $b^{(j)}$ cît și ale coeficientului virial $\overset{+}{B}$ au fost calculate și tabelate [1]. Au fost tabelate de asemenea

[1] Cîteva valori, pentru exemplificare, sînt tabelate în Apendice XVI.

valorile funcţiilor $\overset{+}{B}_k = \overset{*}{T}^k \left(\frac{\mathrm{d}^k \overset{+}{B}}{\mathrm{d}\overset{*}{T}^k} \right)$, care se întîlnesc în expresiile funcţiilor termodinamice.

În figura XVIII—4 este reprezentat coeficientul virial redus $\overset{+}{B}$ al cîtorva gaze, în funcţie de temperatura redusă $\overset{*}{T}$. Din figură reiese că la temperaturi coborîte, coeficientul $\overset{+}{B}$ este negativ. La temperatura Boyle

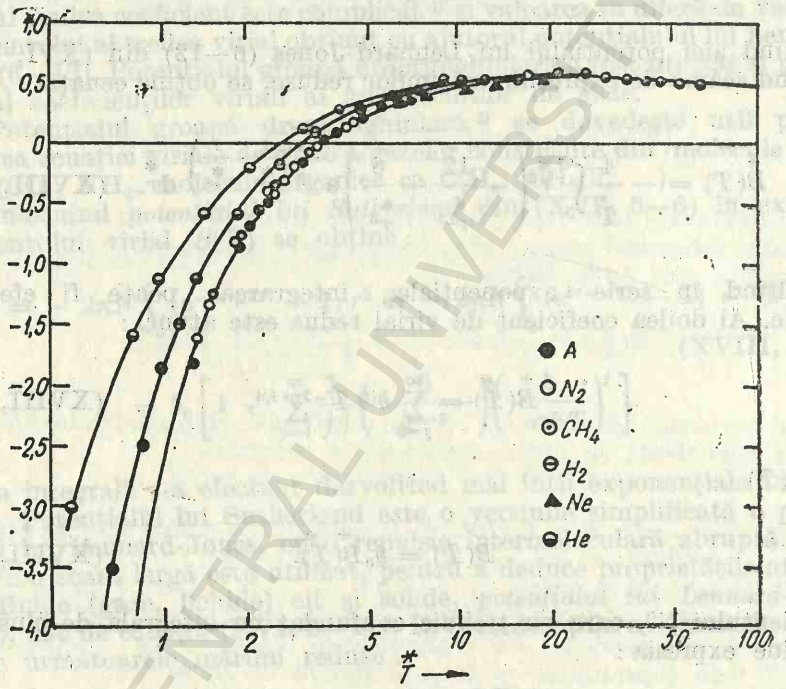


Fig. XVIII—4. — Al doilea coeficient virial redus $\overset{+}{B}$ al cîtorva gaze.

($\overset{*}{T} = 3{,}42$), coeficientul $\overset{+}{B}(\overset{*}{T}) = 0$ ca şi $B(T)$ şi curba taie axa temperaturilor $\overset{*}{T}$. La temperaturi reduse $\overset{*}{T}$ superioare, $\overset{+}{B}(\overset{*}{T})$ este pozitiv şi trece printr-un maxim abia perceptibil, la $\overset{*}{T} = 25$. La hidrogen şi heliu, coeficientul $\overset{+}{B}$ prezintă abateri importante de la valorile calculate după ecuaţia (XVIII, 3—8), datorită unor puternice efecte cuantice.

Pentru a calcula al doilea coeficient virial al unui gaz este necesară cunoaşterea a doi parametri : σ şi ε din potenţialul lui Lennard-Jones [1].

[1] Pentru un număr de gaze, aceşti parametri sînt daţi în lucrarea lui J. O. Hirschfelder, C. F. Curtiss, R. B. Bird, op. cit., p. 165 şi 1110.

BCU Cluj / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Al treilea coeficient virial poate fi calculat prin metode asemănătoare cu cele aplicate la evaluarea celui de al doilea coeficient virial. Utilizînd potențialul (6—12) al lui Lennard-Jones se obțin rezultatele:

$$\overset{+}{C}(\overset{*}{T}) = \sum_{j=0}^{\infty} c(j)\overset{*}{T}^{-j+1/2}, \quad C(T)=b_0^2\,\overset{+}{C}(\overset{*}{T}), \quad \text{(XVIII, 3—11)}$$

în care $c(j)$ reprezintă integrale complicate. Valorile sale sînt tabelate[1].

În figura XVIII—5 este reprezentat coeficientul $\overset{+}{C}$ în funcție de temperatura redusă $\overset{*}{T}$, pentru cîteva gaze. Concordanța dintre datele

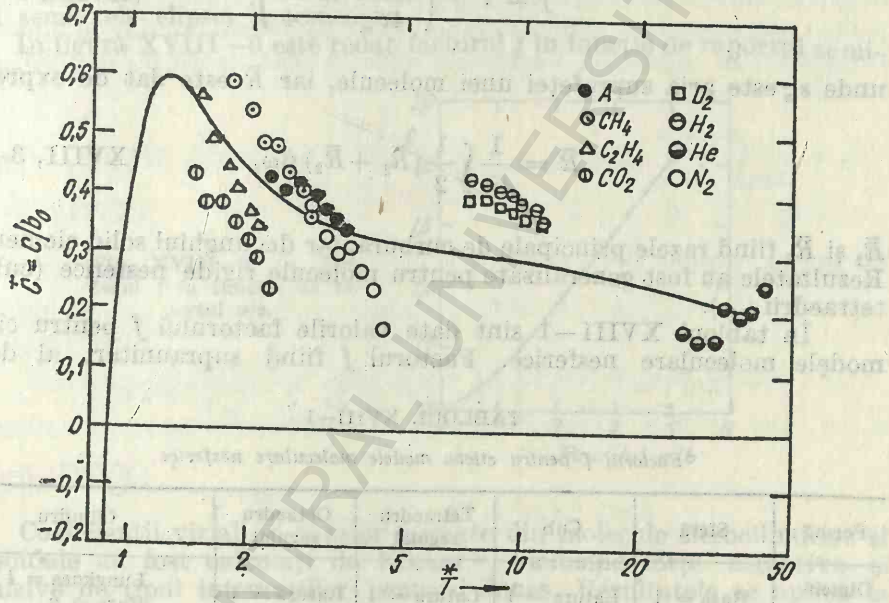


Fig. XVIII—5. — Al treilea coeficient virial redus C al cîtorva gaze.

experimentale și curba teoretică nu este satisfăcătoare. Din această cauză, al treilea coeficient virial are aplicații mai limitate.

Al doilea coeficient virial pentru gaze formate din molecule sferice a fost de asemenea calculat utilizînd potențiale de interacție mai elaborate, cu un număr mai mare de parametri ajustabili: potențialul lui Buckingham-Corner (XVI, 5—15) și potențialul lui Buckingham modificat (XVI, 5—16). Valorile coeficienților viriali în funcție de temperatura redusă sînt tabelate[2]. Parametrii din expresiile potențialelor de interacție sînt evaluați din date experimentale; valorile coeficienților viriali calculate pe baza acestor potențiale redau cu exactitate datele observate, într-un larg domeniu de temperatură.

[1] J. O. Hirschfelder, C.F. Curtiss, R.B. Bird, op. cit. p. 1116. Cîteva cifre pentru, exemplificare sînt date în Apendice XVI.

[2] J. O. Hirschfelder, C. F. Curtiss, R. B. Bird, op. cit., p. 1158, 1162.

Rezultate importante au fost obținute și pentru gaze formate din molecule rigide nesferice. Al doilea coeficient virial al gazelor formate din astfel de molecule este dat de relația:

$$B = 4Nv_m f, \qquad \text{(XVIII, 3—12)}$$

în care v_m este volumul unei molecule, iar f un factor supraunitar care exprimă abaterea de la comportarea sferelor rigide. Pentru molecule rigide convexe, acest factor este de forma [1]:

$$f = 1 + \left(\frac{\bar{R}s_m}{4v_m} - \frac{3}{4}\right), \qquad \text{(XVIII, 3—13)}$$

unde s_m este aria suprafeței unei molecule, iar $\bar{R}$ este dat de expresia:

$$\bar{R} = \frac{1}{4\pi}\int \frac{1}{2}(\bar{R}_1 + \bar{R}_2)\,d\omega, \qquad \text{(XVIII, 3—14)}$$

$\bar{R}_1$ și $\bar{R}_2$ fiind razele principale de curbură, iar $d\omega$ unghiul solid elementar. Rezultatele au fost generalizate pentru molecule rigide nesferice (cuburi, tetraedrii...).

În tabloul XVIII—1 sînt date valorile factorului f pentru cîteva modele moleculare nesferice. Factorul f fiind supraunitar, al doilea

TABLOUL XVIII—1

Factorul f pentru cîteva modele moleculare nesferice

Formă:	Sferă	Cub	Tetraedru regulat	Octaedru regulat	Cilindru
Dimensiunea	Raza = 1	Latura = 1	Latura = 1	Latura = 1	Lungimea = l Raza = a.
v_m	$4\pi/3$	1	$\sqrt{2}/12$	$\sqrt{2}/3$	$\pi a^2 l$
s_m	4π	6	$\sqrt{3}$	$2\sqrt{3}$	$2\pi a(a+l)$
$\bar{R}$	1	3/4	$\frac{3}{2\pi}\,\mathrm{tg}^{-1}\sqrt{2}$	$\frac{3}{\pi}\,\mathrm{cotg}^{-1}\sqrt{2}$	$\frac{1}{4}(l+a\pi)$
f	1	11/8	1,926	1,33	$\frac{\pi a^2 + (\pi+3)al + l^2}{8al}$

coeficient virial al gazelor formate din molecule nesferice este mai mare decît al celor constituite din molecule sferice de același volum.

[1] A. Isihara, *J. Chem. Phys.*, **18**, 1446 (1950); A. Isihara, T. Hayashida, *J. Phys. Soc. Japan*, **6**, 40 (1951).

Pentru toate gazele formate din molecule rigide, coeficientul al doilea virial nu depinde de temperatură.

Factorul f a fost calculat [1] și pentru gaze formate din molecule în formă de elipsoizii de revoluție. Pentru aceste gaze factorul f este de forma :

$$f = \frac{1}{4} + \frac{3}{16}\left(1 + \frac{1}{\sqrt{1-\varepsilon_0^2}} \frac{\sin^{-1}\varepsilon_0}{\varepsilon_0}\right)\left(1 + \frac{1-\varepsilon_0^2}{2\varepsilon_0} \ln\frac{1+\varepsilon_0}{1-\varepsilon_0}\right) \qquad \text{(XVIII, 3—15)}$$

în care ε_0 este excentricitatea, definită prin relația $\varepsilon_0^2 = \frac{a^2-b^2}{a^2}$, a și b fiind semiaxele elipsei generatoare.

În figura XVIII—6 este redat factorul f în funcție de raportul semiaxelor a/b.

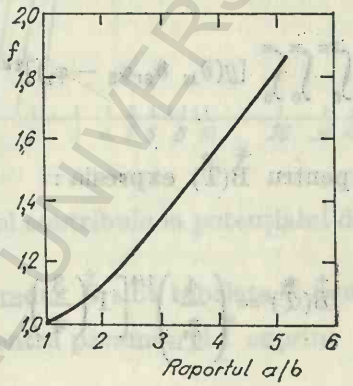


Fig. XVIII—6. — Factorul f în funcție de raportul a/b.

Coeficienții viriali ai gazelor formate din molecule sferocilindrice și elipsoidale au fost calculați de Kihara [2], incluzînd forțe atractive și repulsive de tipul interacțiilor Lennard-Jones. Rezultatele se aplică la gaze atît din molecule alungite cît și bombate.

În încheierea acestui capitol, vom considera și coeficienții viriali ai gazelor formate din molecule polare. Cele mai multe calcule au fost efectuate pe baza potențialului de interacție al lui Stockmayer (XVI, 5—19). Parametrii σ și ε, a căror semnificare diferă puțin de cea din ecuația lui Lennard-Jones (6—12) sînt utilizați pentru a defini următoarele mărimi reduse :

$$\overset{+}{B} = \frac{B}{\frac{2\pi}{3}N\sigma^3} = \frac{B}{b_0}, \qquad \overset{*}{T} = \frac{kT}{\varepsilon},$$

[1] A. Isihara, *J. Chem. Phys.*, **18**, 1446 (1950) ; A. Isihara, T. Hayashida, *J. Phys. Soc. Japan*, **6**, 40 (1951).

[2] T. Kihara, *J. Phys. Soc. Japan*, **6**, 289 (1951). Pentru prezentarea calculelor : J. O. Hirschfelder, C. F. Curtiss, R. B. Bird, op. cit., p. 187—193.

$$\overset{+}{B}_1 = \overset{*}{T}\frac{\mathrm{d}\overset{+}{B}}{\mathrm{d}\overset{*}{T}}, \qquad \overset{*}{\mu} = \frac{\mu}{\sqrt{\varepsilon^2\sigma^3}},$$

(XVIII, 3—16)

$$\overset{+}{C} = \frac{C}{b_0^2}, \qquad \overset{*}{t} = \frac{\overset{*}{\mu}^2}{\sqrt{8}}.$$

Introducînd potențialul lui Stockmayer în (XVIII, 2—60), integrarea în raport cu r poate fi efectuată ca și în calculul coeficientului virial $B(T)$ pentru potențialul lui Lennard-Jones. Rezultă o serie infinită de funcții Γ. Integrarea în raport cu unghiurile duce la coeficienții G_k definiți prin ecuația:

$$G_k = \frac{1}{8\pi}\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi}\int_0^{\pi} [g(\vartheta_1, \vartheta_2, \varphi_2 - \varphi_1)]^{2k} \sin\vartheta_1 \sin\vartheta_2 \, \mathrm{d}\vartheta_1 \, \mathrm{d}\vartheta_2 \, \mathrm{d}(\varphi_2 - \varphi_1).$$

(XVIII, 3—17)

Se obține pentru $\overset{+}{B}(\overset{*}{T})$ expresia:

$$\overset{+}{B}(\overset{*}{T}) = \left(\frac{4}{\overset{*}{T}}\right)^{1/4}\left[\Gamma\left(\frac{3}{4}\right) - \frac{1}{4}\sum_{n=1}^{\infty}\sum_{k=0}^{k<\frac{n}{2}}\frac{2^{n-3k}}{n!}G_k \times\right.$$

(XVIII, 3—18)

$$\left.\times\binom{n}{2k}\Gamma\left(\frac{2n-2k-1}{4}\right)\overset{*}{\mu}^{4k}\overset{*}{T}^{-\frac{n+k}{2}}\right].$$

Deci:

$$B(T) = b_0\overset{+}{B}(\overset{*}{T};\overset{*}{\mu}). \qquad \text{(XVIII, 3—19)}$$

Al doilea coeficient virial redus depinde acum nu numai de temperatura redusă $\overset{*}{T}$ ci și de momentul redus $\overset{*}{\mu}$.

În figura XVIII—7 este reprezentat coeficientul virial redus $\overset{+}{B}$ în funcție de $\overset{*}{T}$ pentru cîteva valori ale parametrului $\overset{*}{t} = \frac{\overset{*}{\mu}^2}{\sqrt{8}}$. Pentru gazele formate din molecule polare ($\overset{*}{t} > 0$) curbele se așază sub curba care corespunde la gaze constituite din molecule nepolare ($t = 0$): gazele polare sînt mai compresibile decît cele nepolare. Această comportare este datorată

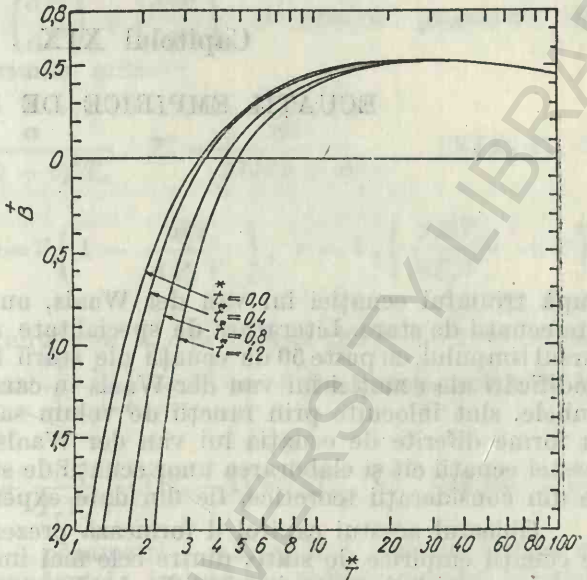


Fig. XVIII—7. — Al doilea coeficient virial redus B^+, calculat pentru cîteva valori ale parametrului t^*.

atracției cu care momentele de dipol contribuie la potențialul de interacție dintre molecule.

Valorile coeficientului virial redus B^+ sînt tabelate [1], pentru temperaturi reduse de la 0,30 la 400 și pentru parametrul t^* cuprins între 0,1 și 1,5.

[1] J. O. Hirschfelder, C. F. Curtiss, R. B. Bird, op. cit., p. 1147—1151.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Capitolul XIX

ECUAȚII EMPIRICE DE STARE

După triumful ecuației lui van der Waals, au fost propuse numeroase alte ecuații de stare. Literatura de specialitate a fost îmbogățită în decursul timpului, cu peste 50 de ecuații ale stării fluide. Multe din ele sînt modificări ale ecuației lui van der Waals în care constantele a sau b, ori ambele, sînt înlocuite prin funcții de volum sau de temperatură. Altele au forme diferite de ecuația lui van der Waals. Atît modificările aduse acestei ecuații cît și elaborarea unor ecuații de stare diferite sînt inspirate fie din considerații teoretice, fie din date experimentale.

Obiectul acestui capitol îl formează prezentarea unui număr redus de ecuații empirice de stare, dintre cele mai importante. Pentru o abordare sistematică le vom împărți în două grupe: ecuații cu un număr restrîns de parametri și ecuații cu un număr mai mare de parametri ajustabili. Capitolul se încheie cu schițarea cîtorva considerații privind extinderea ecuațiilor de stare la amestecurile gazoase.

1. ECUAȚII EMPIRICE DE STARE, CU PUȚINI PARAMETRI

În afară de constanta gazelor perfecte R, ecuațiile de stare din această grupă conțin 2—3 parametri. Cele ce conțin în total 3 parametri (inclusiv R) satisfac principiul stărilor corespondente.

În ordine istorică, prima din grupă este *ecuația lui Clausius* [1], în care termenul a/V^2 din ecuația lui van der Waals este înlocuit printr-un termen dependent de temperatură și volumul V, prin $(V + c)$:

$$\left(P + \frac{a}{T(V+c)^2}\right)(V - b) = RT, \qquad \text{(XIX, 1—1)}$$

a, b, c sînt constante pozitive. Această corecție a fost sugerată de ideea că la temperaturi joase, din ciocnirile intermoleculare rezultă clustere de cîte 2—3 molecule în care atracțiile dintre molecule sînt mai mari decît dintre moleculele izolate: termenul a/V^2 din ecuația lui van der Waals este deci prea mic și urmează să fie corectat. Constanta a din ecuația lui Clausius diferă de a din ecuația lui van der Waals. Cînd temperatura crește, clusterele se desfac și atracția intermoleculară scade. Pentru a ține seama de acest fenomen a fost introdusă temperatura T.

---

[1] R. Clausius, *Ann. Phys., (3)*, 9, 937 (1880).

Anulînd derivatele $\left(\frac{dP}{dV}\right)_T$ și $\left(\frac{d^2P}{dV^2}\right)_T$ și urmînd procedeul din § XVII, 3 se obțin mărimile critice:

$$V_c = 3b + 2c, \quad P_c = \frac{a}{27(b+c)^2 T_c}, \quad T_c^2 = \frac{8a}{27R(b+c)}, \qquad \text{(XIX, (1—2)}$$

$$a = \frac{27}{64}\left(\frac{RT_c}{P_c V_c}\right)^2 V_c T_c^2, \quad b = V_c\left(1 - \frac{RT_c}{4P_c V_c}\right), \quad c = V_c\left(\frac{3RT_c}{8P_c V_c} - 1\right). \qquad \text{(XIX, 1—3)}$$

Introducînd valorile constantelor a, b, c în ecuația (XIX, 1—1) și punînd $P/P_c = P_r$, $T/T_c = T_r$ dar $\frac{V+c}{V_c+c} = V_r'$ se obține ecuația redusă a lui Clausius:

$$\left(P_r + \frac{3}{T_r V_r'}\right)(3V_r' - 1) = 8T_r. \qquad \text{(XIX, 1—4)}$$

Deoarece ecuația conține 4 parametri — a, b, c, R — ecuația redusă nu verifică principiul corespondenței: izotermele reduse nu sînt identice pentru toate substanțele.

Ecuația lui Clausius redă datele experimentale mai exact decît ecuația lui van der Waals și într-un interval mai larg de temperatură. Dar fiind încă nesatisfăcătoare, numeroase modificări [1] au fost propuse pentru a obține versiuni îmbunătățite. O modificare importantă a ecuației lui Clausius o constituie *ecuația lui Berthelot* [2]:

$$\left(P + \frac{a}{TV^2}\right)(V - b) = RT, \qquad \text{(XIX, 1—5)}$$

în care constanta a diferă de a din ecuația lui van der Waals, înlocuită acum prin a/T. Introducînd variabilele reduse $P_r = P/P_c$ și $T_r = T/T_c$, se obține forma redusă a ecuației:

$$\left(P_r + \frac{3}{T_r V_r^2}\right)(3V_r - 1) = 8T_r. \qquad \text{(XIX, 1—6)}$$

Reprezentînd cîtul diferențial $\left[\frac{d(P_r V_r)}{dP_r}\right]_{T_r}$ în funcție de $1/T_r = \tau$ și comparînd curba obținută cu punctele experimentale, s-a observat că nu se obțin rezultate satisfăcătoare utilizînd constantele

$$a = 3P_c V_c^2 T_c, \quad b = V_c/3, \quad R = \frac{8}{3}\frac{P_c V_c}{T_c} \qquad \text{(XIX, 1—7)}$$

[1] Indicații bibliografice: K. JELLINEK, op. cit., p. 727.

[2] D. BERTHELOT, „Sur les thermomètres à gaz et sur la réduction de leurs indications à l'échelle absolue des laboratoires", Trav. et Mém. Bur. Intern. Poids et Mes., 13, Paris, 1903.

obținute din ecuația (XIX, 1—5). Berthelot a arătat că înlocuind aceste constante prin constantele arbitrare:

$$a = \frac{16}{3} P_c V_c^2 T_c, \quad b = \frac{V_c}{4}, \quad R = \frac{32}{9} \frac{P_c V_c}{T_c} \quad \text{(XIX, 1—8)}$$

se obțin rezultate bune, la presiuni moderate și la temperaturi apropiate de temperatura ordinară. Ecuația redusă corespunzătoare este:

$$\left(P_r + \frac{16}{3} \frac{1}{T_r V_r^2}\right)\left(V_r - \frac{1}{4}\right) = \frac{32}{9} T_r. \quad \text{(XIX, 1—9)}$$

La punctul critic $P_r = V_r = T_r = 1$ și ecuația duce la egalitatea imposibilă $4{,}73 = 3{,}56$. Totuși, această nepotrivire nu reduce valoarea ecuației care, pentru densități moderate, oglindește fidel comportarea gazelor.

O formă utilă a ecuației lui Berthelot se obține înlocuind mărimile reduse din ecuația precedentă. Rezultă succesiv:

$$\left(\frac{P}{P_c} + \frac{16}{3} \frac{1}{T_r V_r^2}\right)\left(\frac{V}{V_c} - \frac{1}{4}\right) = \frac{32}{9} \frac{T}{T_c} = \frac{RT}{P_c V_c}, \quad \text{(XIX, 1—10)}$$

$$PV - \frac{PV_c}{4} + \frac{16}{3} \frac{P_c V}{T_r V_r^2} - \frac{4}{3} \frac{P_c V_c}{3 T_r V_r^2} = RT. \quad \text{(XIX, 1—11)}$$

Termenii din stînga egalității, cu excepția primului, au valori mici fiindcă V_c este mic comparativ cu V, iar ultimul termen poate fi chiar neglijat. Punînd $PV = RT$ în ceilalți doi termeni de corecție se obține ecuația:

$$PV = RT\left[1 + \frac{V_c}{4V} - \frac{16}{3} \frac{P_c}{PT_r V_r^2}\right]. \quad \text{(XIX, 1—12)}$$

Din (XIX, 1—9) rezultă expresia aproximativă:

$$P_r V_r = \frac{32}{9} T_r, \quad \text{(XIX, 1—13)}$$

pe care introducînd-o în termenii de corecție rezultă:

$$PV = RT\left[1 + \frac{9 P_r \tau}{128}(1 - 6\tau^2)\right], \quad \text{(XIX, 1—14)}$$

în care $\tau = \frac{1}{T_r} = \frac{T_c}{T}$.

Această ecuație a fost utilizată de Berthelot pentru a evalua constanta R din ecuația gazelor perfecte. Pentru a deduce ecuația necesară să împărțim ecuația (XIX, 1—14) prin produs $(PV)_i$ care corespunde unui gaz perfect:

$$\frac{PV}{(PV)_i} = \frac{RT\left[1 + \frac{9P_r\tau}{128}(1 - 6\tau^2)\right]}{RT} = 1 + \frac{9P_r\tau}{128}(1 - 6\tau^2), \qquad \text{(XIX, 1—15)}$$

de unde:

$$(PV)_i = \frac{PV}{1 + \frac{9P_r\tau}{128}(1 - 6\tau^2)} = RT. \qquad \text{(XIX, 1—16)}$$

Deci:

$$R = \frac{PV}{T\left(1 + \frac{9P_r\tau}{128}(1 - 6\tau^2)\right)}. \qquad \text{(XIX, 1—16')}$$

Din datele experimentale privind mai multe gaze rezultă $R = \frac{22\,412}{273{,}1} =$ $= 82{,}07$ cm^3.atm $\cdot$ grad$^{-1} = 8{,}31.10^7$ ergi.grad^{-1}. Această valoare este dată în § I, 1.

Ecuațiile lui Berthelot și-au găsit de asemenea utilizare la determinarea coeficienților termici (α, β) ai gazelor perfecte și a diferenței $C_P - C_V$ a capacităților lor calorifice moleculare [1].

De oarecare fundamentare teoretică se bucură *ecuația de stare a lui Dieterici* [2]:

$$P = \frac{RT}{V - b} e^{-a/VRT}. \qquad \text{(XIX, 1—17)}$$

Pentru deducerea sa, Dieterici presupune că între masa gazului și pereții recipientului se interpune un strat molecular pe care moleculele din interiorul gazului trebuie să-l străbată pentru a se ciocni de pereți. Pentru aceasta, ele trebuie să posede suficientă energie de mișcare pentru a depăși energia A datorată atracției moleculelor din interior. Din această cauză, densitatea gazului este mai mică în imediata vecinătate a pereților decît în interiorul recipientului și la fel presiunea exterioară P a gazului este inferioară presiunii sale interioare, adică presiunii termice P_{th}. Așa cum vom arăta la studiul stării lichide, aceste presiuni sînt legate prin relația:

$$P = P_{th} e^{-A/RT}. \qquad \text{(XIX, 1—18)}$$

---

[1] K. Jellinek, op. cit., I, p. 739; J. R. Partington, op. cit., I, p. 707.

[2] C. Dieterici, *Ann. Phys.*, (*3*), 69, 685 (1899); (*4*), 5, 51 (1901); (*1*), 35, 220 (1911); 62, 75 (1920).

Pentru presiunea termică P_{th}, Dieterici utilizează expresia $RT/(V-b)$, în care b este corecția de volum iar pentru A, fără justificare teoretică, raportul a/V. Introducînd aceste valori în (XIX, 1—18) se obține ecuația de stare (XIX, 1—17). Constantele a, b au semnificări asemănătoare cu constantele corespunzătoare din ecuația lui van der Waals.

Pentru volume *mari*, se pot reține numai primii doi termeni din dezvoltarea exponențială în serie și ecuația lui Dieterici devine :

$$P = \frac{RT}{V-b}\left(1 - \frac{a}{VRT}\right) = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V(V-b)}, \qquad \text{(XIX, 1—19)}$$

care diferă foarte puțin de ecuația lui van der Waals. Pentru volume *foarte mari*, regăsim ecuația gazelor perfecte $P = RT/V$.

Prin metoda obișnuită se deduc expresiile mărimilor critice :

$$V_c = 2b, \quad P_c = \frac{a}{4e^2b^2} = \frac{a}{29{,}56b^2}, \quad T_c = \frac{a}{4Rb}. \qquad \text{(XIX, 1—20)}$$

Raportul RT_c/P_cV_c ia astfel valoarea :

$$\frac{RT_c}{P_cV_c} = \frac{R \cdot a \cdot 29{,}56b^2}{4bR \cdot a \cdot 2b} = \frac{29{,}56}{8} = 3{,}695, \qquad \text{(XIX, 1—21)}$$

care concordă foarte bine cu valoarea experimentală (3,65).

Pentru ecuația redusă se obține expresia :

$$P_r = \frac{T_r}{2V_r - 1} e^{2 - \frac{2}{V_r T_r}}. \qquad \text{(XIX, 1—22)}$$

Conținînd numai trei parametri, ecuația lui Dieterici ascultă de principiul stărilor corespondente.

O ecuație cu totul empirică, fără fundamentare molecular-cinetică, este *ecuația de stare a lui Wohl*[1]

$$\left(P + \frac{a}{TV(V-b)} - \frac{c}{T^2V^3}\right)(V-b) = RT. \qquad \text{(XIX, 1—23)}$$

Redă cu exactitate comportarea fluidelor pînă la presiuni de 100 atm, într-un domeniu larg de temperatură.

Ca și în ecuația lui van der Waals, termenul al doilea reprezintă presiunea de coeziune (internă) care se adaugă presiunii exterioare P. Termenul al treilea corespunde presiunii de repulsie intermoleculară și compensează parțial suma presiunilor exterioară și de coeziune.

[1] A. Wohl, *Z. phys. Chem.*, **87**, 1 (1914); **99**, 207, 226 (1921).

Ecuația lui Wohl este de gradul al patrulea în raport cu V:

$$V^4 - \left(b + \frac{RT}{P}\right) V^3 + \frac{a}{PT} V^2 - \frac{c}{PT^2} V + \frac{bc}{PT^2} = 0. \qquad \text{(XIX, 1—24)}$$

Pentru valori determinate ale mărimilor a, b, c, R, T și valori pozitive ale presiunii P, ecuația are 2 sau 4 rădăcini reale. Wohl presupune că la punctul critic 4 rădăcini reale devin egale între ele și deci:

$$(V - V_c)^4 = V^4 - 4V_cV^3 + 6V_c^2V^2 - 4V_c^3V + V_c^4 = 0. \qquad \text{(XIX, 1—25)}$$

Prin identificarea coeficienților acelorași puteri, din ultimele două ecuații rezultă:

$$4V_c = \frac{RT_c}{P_c} + b; \quad 6V_c^2 = \frac{a}{P_cT_c}, \quad 4V_c^3 = \frac{c}{P_cT_c^2}, \text{(XIX, 1—26)}$$

$$V_c^4 = \frac{bc}{P_cT_c^2},$$

de unde:

$$a = 6V_c^2P_cT_c, \; b = \frac{V_c}{4}, \quad c = 4V_c^3P_cT_c^2, \; \frac{RT_c}{P_cV_c} = \frac{15}{4} = 3{,}75. \text{ (XIX, 1—27)}$$

Raportul $\frac{RT_c}{P_cV_c}$ concordă bine cu valoarea experimentală dar valoarea corecției de volum este mică.

Pentru a da o idee despre exactitatea ecuației lui Wohl, redăm în tabloul XIX—1 o comparație între presiunile calculate și cele experimentale pentru izoterma acidului carbonic CO_2, corespunzătoare temperaturii de 30°C. Concordanța dintre valorile calculate și datele experimentale nu lasă nimic de dorit.

TABLOUL XIX—1

P, atm. V, fracțiuni din volumul de la 0° și 1 atm. $R = \frac{1}{273{,}1}$, $T_c = 31°C$. $P_c = 75$ *atm.* $V_c = 0{,}004059$, $b = V_c/4 = 0{,}001015$, $a = 6V_cP_c = 7{,}216 \cdot 10^{-5}$, $c = 4V_cP_c = 1{,}956.10^{-5}$.

$V =$	0,02158	0,01550	0,01113	0,00671
I $RT/(V-b)$	54,22	76,60	109,7	1947
II $a/V(V-b)$	16,35	32,16	641	188,8
I—II	37,87	44,44	45,6	5,9
III c/V^3	1,95	5,25	14,2	64,7
$P_{calc.}$	39,82	49,69	59,8	70,6
$P_{exp.}$	40,00	50,00	60,00	70,0

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Ecuaţia de stare a lui Wohl duce la următoarea ecuaţie redusă:

$$P_r + \frac{24}{V_r T_r (4V_r - 1)} - \frac{4}{V_r^3 T_r^2}(4V_r - 1) = 15T_r. \quad \text{(XIX, 1—28)}$$

Conţinînd mai mult de trei constante, ecuaţia redusă a lui Wohl nu verifică principiul corespondenţei.

2. ECUAŢII EMPIRICE DE STARE, CU MAI MULŢI PARAMETRI

În această grupă vor fi considerate trei ecuaţii de stare: ecuaţia lui Keyes, a lui Beattie-Bridgeman şi a lui Benedict-Webb-Rubin. Pentru n moli dintr-un gaz pur, *ecuaţia lui Keyes* [1] are forma:

$$P = \frac{nRT}{V - n\beta e^{-\frac{\alpha}{V}}} - \frac{n^2 A}{(V + nl)^2} = \frac{nRT}{V - n\delta} - \frac{n^2 A}{(V + nl)^2}. \quad \text{(XIX, 2—1)}$$

Conţine 4 constante ajustabile, α, β, A, l, independente de temperatură şi volum. Pentru gazele monoatomice, $\alpha = 0$.

Ecuaţia lui Keyes în forma (XIX, 2—1) redă destul de bine, într-un domeniu larg de temperatură şi presiune, comportarea gazelor ale căror molecule pot fi privite ca sfere rigide. Al doilea coeficient virial care îi corespunde este:

$$B(T) = \beta - \frac{A}{RT}. \quad \text{(XIX, 2—2)}$$

Pentru gazele formate din molecule polare, Keyes [2] a propus ecuaţia:

$$P = \frac{RT}{V - B'}, \quad \text{(XIX, 2—3)}$$

în care:

$$B' = B + f(P, T), \quad B = B_0 - \frac{A}{RT} e^{\frac{D}{T^2}}. \quad \text{(XIX, 2—4)}$$

Funcţia $f(P, T)$ conţine mai multe constante: 6 pentru apă. Expresia celui de al doilea coeficient virial este acum:

$$B(T) = B_0 - \frac{A}{RT} e^{\frac{D}{T^2}}. \quad \text{(XIX, 2—5)}$$

---

[1] F. G. Keyes, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.*, 3, 323 (1917).

[2] F. G. Keyes, L. B. Smith, H. T. Gerry, *Proc. Amer. Acad. Arts Sci.*, 70, 319(1936). F. G. Keyes, *J. Am. Chem. Soc.*, 60, 1761 (1938); *J. Chem. Phys.*, 17, 923 (1949).

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Pentru gaze nepolare D/T^2 are valoare mică; dezvoltînd exponențiala și reținînd numai primii doi termeni, se obține:

$$B(T) = B_0 - \frac{A}{RT} - \frac{AD}{RT^2} \qquad \text{(XIX, 2—6)}$$

Ecuația lui Beattie-Bridgeman [1] pentru gaze pure este dată de expresia:

$$P = \frac{nRT(1-\varepsilon)}{V^2}(V + nB) - \frac{n^2A}{V^2}, \qquad \text{(XIX, 2—7)}$$

în care:

$$A = A_0\left(1 - \frac{na}{V}\right), \quad B = B_0\left(1 - \frac{b}{V}\right), \quad \varepsilon = \frac{nc}{VT^3}. \qquad \text{(XIX, 2—8)}$$

În această ecuație figurează 5 parametri ajustabili: A_0, B_0, a, b, c. Parametrul A din termenul pentru atracție A/V^2 ca și B din corecția de volum, sînt funcții de volumul gazului; ε este în plus, funcție de temperatură.

În tabloul XIX—2 sînt date constantele din ecuația lui Beattie-Bridgeman pentru cîteva gaze. Constantele gazului CO sînt identice cu ale gazului N_2, iar ale gazului N_2O, cu ale gazului carbonic CO_2.

Scrisă sub formă virială, ecuația lui Beattie-Bridgeman devine

$$PV = nRT + \frac{n^2\beta}{V} + \frac{n^3\gamma}{V^2} + \frac{n^4\delta}{V^3}, \qquad \text{(XIX, 2—9)}$$

unde

$$\beta = RTB_0 - A_0 - \frac{R_c}{T^2},$$

$$\gamma = -RTB_0b + A_0a - \frac{RB_0c}{T^2}. \qquad \text{(XIX, 2—10)}$$

$$\delta = \frac{RB_0bc}{T^2}.$$

Cu constantele din tabloul XIX—2, ecuația lui Beattie-Bridgeman reprezintă cu mare acuratețe datele experimentale într-un larg domeniu de presiune și temperatură. În domenii mai restrînse, pot fi utilizate versiuni simplificate. Astfel, înlocuind în membrul al doilea al ecuației (XIX, 2—9) volumul V prin RT/P, se obține:

$$\frac{V}{n} = \frac{RT}{P} + \frac{\beta}{RT} + \frac{\gamma}{(RT)^2}P + \frac{\delta}{(RT)^3}P^2. \qquad \text{(XIX, 2—11)}$$

[1] J. A. Beattie, O. C. Bridgeman, *J. Am. Chem. Soc.*, **40**, 1665 (1927); *Proc. Amer. Acad. Arts Sci.*, **63**, 229 (1928).

TABLOUL XIX–2

Constantele din ecuația Beattie-Bridgeman, pentru cîteva gaze. Unități: litri.mol^{-1}, atmosf. normală, $R = 0{,}08206$ l·atm/°K

Gazul	A_0	a	B_0	b	$10^{-4} \cdot c$
He	0,0216	0,05984	0,01400	0,0	0,0040
Ne	0,2125	0,02196	0,02060	0,0	0,101
A	1,2907	0,02328	0,03931	0,0	5,99
H_2	0,1975	−0,00506	0,02096	−0,04359	0,0504
N_2	1,3445	+0,02617	0,05046	−0,00691	4,20
O_2	1,4911	0,02562	0,04624	+0,004208	4,80
CO_2	5,0065	0,07132	0,10476	0,07235	66,00
NH_3	2,3930	0,17031	0,03415	0,19112	476,87
CH_4	2,2769	0,01855	0,05587	−0,01587	12,83
C_2H_6	5,8800	0,05861	0,09400	0,01915	90,00
C_2H_4	6,1520	0,04964	0,12156	0,03597	22,68
C_3H_8	11,9200	0,07321	0,18100	0,04293	120,00
n-C_4H_{10}	17,7940	0,12161	0,24620	0,09423	350,00
izo-C_4H_{10}	16,6037	0,11171	0,23540	0,07697	300,00
n-C_5H_{12}	28,2600	0,15099	0,39400	0,13960	400,00
izo-C_5H_{12}	23,3300	0,15174	0,33560	0,13358	400,00
n-C_7H_{16}	54,520	0,20066	0,70816	0,19179	400,00

Repetînd aceeași înlocuire în (XIX, 2–7) rezultă ecuația aproximativă:

$$\frac{V}{n} = \left(\frac{RT}{P} + B\right)(1 - \varepsilon) - \frac{A}{RT}, \qquad \text{(XIX, 2–12)}$$

unde acum:

$$A = A_0\left(1 - \frac{a}{RT}P\right), \quad B = B_0\left(1 - \frac{b}{RT}P\right), \qquad \text{(XIX, 2–13)}$$

$$\varepsilon = \frac{c}{T^2RT}P.$$

Rezultate mulțumitoare se pot obține uneori cu ajutorul ecuației simple:

$$\frac{V}{n} = \frac{RT}{P} + \frac{\beta}{RT}, \qquad \text{(XIX, 2–14)}$$

care rezultă din (XIX, 2–8), neglijînd ultimii doi termeni din dreapta egalității.

Ecuațiile (XIX, 2–7) și (XIX, 2–9) conținînd prea multe constante — 5 afară de consanta R — nu pot fi exprimate în raport cu cele trei constante ale gazului, prin cele 3 condiții de la punctul critic. Se poate proceda însă în felul următor: se înlocuiește volumul V din (XIX, 2–11) prin așa-numitul *volum pseudoredus* V_r' definit prin ecuația:

$$V_r' = \frac{V}{RT_c/P_c} = \frac{V_r}{RT_c/P_cV_c}. \qquad \text{(XIX, 2–15)}$$

În urma înlocuirii, (XIX, 2—11) devine:

$$P_r V'_r = T_r + \frac{\beta_r}{V'_r} + \frac{\gamma_r}{V'^2_r} + \frac{\delta_r}{V'^3_r}, \qquad \text{(XIX, 2—16)}$$

unde:

$$\beta_r = \frac{P_c}{(RT_c)^2}\,\beta = T_r B_{0r} - A_{0r} - \frac{B_{0r}\,c_r}{T_r^2}$$

$$\gamma_r = \frac{P_c^2}{(RT_c)^3}\,\gamma = -\,T_r B_{0r} b_r + A_{0r} a_r - \frac{B_{0r} c_r}{T_r^2} \qquad \text{(XIX, 2—17)}$$

$$\delta_r = \frac{P_c^3}{(RT_c)^4}\,\delta = \frac{B_{0r}\,b_r\,c_r}{T_c^2}$$

Rapoartele β_r, γ_r, δ_r pot fi considerate ca *parametri viriali reduși*, iar rapoartele:

$$A_{0r} = \frac{A_0}{R^2 T_c^2/P_c},\quad B_{0r} = \frac{B_0}{RT_c/P_c},\quad c_r = \frac{c}{RT_c^4/P_c},\quad a_r = \frac{a}{RT_c/P_c}, \qquad \text{(XIX, 2—18)}$$

$$b_r = \frac{b}{RT_c/P_c},$$

drept *constante reduse* ale ecuației de stare a gazului. Aceste din urmă relații se utilizează pentru a obține constantele din ecuația virială de stare (XIX, 2—9), din presiunea și temperatura critică.

Ecuația de stare a lui Benedict-Webb-Rubin [1], pentru un mol de gaz:

$$P = \frac{RT}{V} + \frac{1}{V^2}\left[RT\left(B_0 + \frac{b}{V}\right) - \left(A_0 + \frac{a}{V} - \frac{a\alpha}{V^4}\right)\right] - \frac{1}{T^2}\left\{C_0 - \frac{c}{V}\left(1 + \frac{\gamma}{V^2}\right)e^{-\frac{\gamma}{V^2}}\right\} \qquad \text{XIX, (2—19)}$$

este o generalizare a ecuației lui Beattie-Bridgeman. Autorii ecuației au stabilit că pentru a reda comportarea hidrocarburilor pînă la densități de două ori mai mari decît densitatea critică, este necesară o ecuație cu 8 parametri. În tabolul XIX—3 sînt date valorile parametrilor pentru cîteva hidrocarburi și pentru azot. Ecuația își găsește o largă aplicare îndeosebi la amestecuri gazoase.

[1] B. Benedict, G. B. Webb, L. C. Rubin, *J. Chem. Phys.*, **8**, 334 (1940); **10**, 747 (1942).

TABLOUL XIX–3

Constantele din ecuaţia lui Benedict-Webb-Rubin, pentru cîteva substanţe. Unităţi: litri · mol^{-1}, atmosfere, °K, R = 0,08207 litri · atm · grad^{-1}

Gazul	A_0	B_0	$C_0 10^{-6}$	a	b	$c_0 \cdot 10^{-6}$	$\alpha \cdot 10^3$
N_2	1,19250	0,0458000	0,00588907	0,014900	0,00198154	0,000548064	0,291545
CH_4	1,85500	0,0426000	0,0225700	0,494000	0,00338004	0,00254500	0,125359
C_2H_4	3,33958	0,0556833	0,131140	0,259000	0,0086000	0,021120	0,178000
C_2H_6	4,1556	0,0627724	0,179592	0,345160	0,0111220	0,0327670	0,243389
C_3H_8	6,87225	0,0973130	0,508256	0,947700	0,0225000	0,129000	0,607175
i-C_4H_{10}	10,23264	0,137544	0,849943	1,93763	0,0424352	0,286010	0,07408
n-C_4H_{10}	10,0847	0,124361	0,992830	1,88231	0,0399983	0,316400	1,10132
i-C_5H_{12}	12,7959	0,160053	1,74632	3,75620	0,0668120	0,695000	1,70000
n-C_5H_{12}	12,1794	0,156751	2,12121	4,07480	0,0668120	0,824170	1,81000
n-C_6H_{14}	14,4373	0,177813	3,31935	7,11671	0,109131	1,51276	2,81086
n-C_7H_{16}	17,5206	0,199005	4,74574	10,36475	0,151954	2,47000	4,35611

3. AMESTECURI DE GAZE

Aici vor fi considerate modificările care urmează să fie aduse ecuaţiilor de stare pentru a fi extinse la amestecuri formate din două sau mai multe gaze reale. Pentru a caracteriza aceste modificări vom relua deducerea ecuaţiei lui van der Waals cu ajutorul teoremei virialului, dar de data aceasta, pentru un amestec binar de gaze.

Virialul forţelor externe, datorate pereţilor recipientului, avînd aceeaşi valoare ca şi pentru un singur gaz este dat de ecuaţia (XVII, 2–1) şi este egal astfel cu 3/2 PV pro mol. Virialul forţelor interne constă acum din 3 componente: virialul forţelor de atracţie dintre moleculele primului gaz, al forţelor de atracţie dintre moleculele gazului al doilea şi al forţelor de atracţie dintre moleculele primului gaz şi moleculele gazului al doilea. Potrivit ecuaţiei (XVII, 2–7), prima componentă a virialului forţelor interne este:

$$2\pi \frac{N^2 x_1^2}{2V^2} V \int_0^\infty f_1(r)\, r^3 dr, \qquad \text{(XIX, 3–1)}$$

$f_1(r)$ raportîndu-se la primul gaz iar x_1 fiind fracţia molară a acestuia. Numărul N din (XVII, 2–7) a fost înlocuit prin x_1N deoarece în amestec se află numai x_1N molecule din primul gaz. Punînd:

$$\frac{2\pi N^2}{3} \int_0^\infty f_1(r)\, r^3 dr = a_1, \qquad \text{(XIX, 3–2)}$$

virialul de atracţie al primului gaz component este:

$$\frac{3a_1 x_1^2}{2V^2} V. \qquad \text{(XIX, 3–3)}$$

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

În mod analog se obține pentru al doilea component al gazului:

$$\frac{2\pi}{3} N^2 \int_0^\infty f_2(r)\, r^3\, dr = a_2, \qquad \text{(XIX, 3—4)}$$

cînd virialul de atracție corespunzător devine:

$$\frac{3a_2 x_2^2}{2V^2} V. \qquad \text{(XIX, 3—5)}$$

Pentru a evalua virialul de interacție dintre moleculele din cele două gaze care formează amestecul, vom relua figura XVII—2. Interacția dintre o moleculă a primului gaz din volumul elementar $\Delta V'$ și moleculele gazului al doilea din volumul elementar ΔV este dată [de] expresia (XVII, 2—4):

$$r f_{1,2}(r) \frac{N x_2}{V} \Delta V = - \frac{N x_2}{V} f_{1,2}(r) r^3\, dr \sin\vartheta\, d\vartheta\, d\varphi. \qquad \text{(XIX, 3—6)}$$

Pentru toate moleculele din primul gaz prezente în volumul elementar $\Delta V'$ și moleculele din al doilea gaz care se află în ΔV, interacția este:

$$- \frac{N^2 x_1 x_2}{V^2} \Delta V' f_{1,2}(r) r^3\, dr \sin\vartheta\, d\vartheta\, d\varphi. \qquad \text{(XIX, 3—7)}$$

Integrînd în raport cu volumele ΔV și $\Delta V'$ rezultă:

$$- \Sigma\Sigma r f_{1,2}(r) = - 4\pi \frac{N^2 x_1 x_2}{2V^2} V \int_0^\infty f_{1,2} r^3\, dr. \qquad \text{(XIX, 3—8)}$$

Punînd și acum

$$\frac{2\pi}{3} N^2 \int_0^\infty f_{1,2}(r) r^3\, dr = a_{1,2}, \qquad \text{(XIX, 3—9)}$$

rezultă pentru a treia componentă a virialului de atracție:

$$\frac{3.2 a_{1,2} x_1 x_2}{2V^2} V. \qquad \text{(XIX, 3—10)}$$

Virialul total de atracție se obține însumînd expresiile (XIX, 3—3) (XIX, 3—5) și (XIX, 3—10) cînd rezultă:

$$\frac{3}{2V^2} V(a_1 x_1^2 + a_2 x_2^2 + 2a_{1,2} x_1 x_2) = \frac{3}{2V^2} V a_m, \qquad \text{(XIX, 3—11)}$$

BCU IAȘI / CENTRALA UNIVERSITARĂ / LIBRARY

a_m reprezentînd acum constanta caracteristică de atracţie a, pentru amestecul gazos. Adăugînd la expresia precedentă virialul forţelor exterioare $3/2\ PV$ se obţine virialul total al sistemului:

$$\frac{3}{2}\left(P + \frac{a_m}{V^2}\right) V,$$

care fiind egal cu energia cinetică medie $N\frac{m\bar{c}^2}{2}$ a gazului, rezultă:

$$\left(P + \frac{a_m}{V^2}\right) V = RT. \qquad \text{(XIX, 3—12)}$$

Lorentz a arătat că o expresie analoagă se obţine din virialul forţelor de repulsie pentru corecţia b_m dintr-un mol de amestec gazos binar:

$$b_m = b_1 x_1^2 + b_2 x_2^2 + 2b_{1,2}\, x_1 x_2, \qquad \text{(XIX, 3—13)}$$

în care b_1, b_2 sînt constantele componentelor pure, iar b_{12} constanta datorată interacţiei dintre moleculele celor două gaze. Ecuaţia lui van der Waals, pentru un mol de amestec binar de gaze ia deci forma:

$$\left(P + \frac{a_m}{V^2}\right)(V - b_m) = RT, \qquad \text{(XIX, 3—14)}$$

identică cu (XVII, 2—14) în care constantele a, b sînt înlocuite prin a_m, b_m date de ecuaţiile (XIX, 3—11) şi (XIX, 3—13).

Pentru evaluarea mărimilor $a_{1,2}$ şi b_{12} se utilizează ecuaţii empirice. Astfel, pentru $a_{1,2}$ Galitzine [1] şi Berthelot [2] au propus relaţia:

$$a_{1,2} = \sqrt{a_1 a_2}, \qquad \text{(XIX, 3—15)}$$

a_1, a_2 fiind constantele gazelor componente. Pentru b_{12} se poate utiliza formula empirică propusă de van der Waals şi Berthelot:

$$b_{1,2} = \frac{b_1 + b_2}{2} \qquad \text{(XIX, 3—16)}$$

sau:

$$b_{12} = \sqrt{b_1 b_2} \qquad \text{(XIX, 3—17)}$$

sau cea propusă de Lorentz:

$$\sqrt[3]{b_{1,2}} = \frac{\sqrt[3]{b_1} + \sqrt[3]{b_2}}{2}. \qquad \text{(XIX, 3—18)}$$

---

[1] B. Galitzine, *Ann. Phys.* (3), **41**, 770 (1890).
[2] D. Berthelot, *Compt. rend.*, **126**, 1703, 1856 (1898).

BCU IAŞI / CENTRALA UNIVERSITARĂ LIBRARY

În general, pentru a evalua o constantă A_{ij}, privind un amestec binar din constantele A_{ii}, A_{jj} ale componentelor, se poate utiliza una din relațiile:

$$A_{ij} = \frac{A_{ii} + A_{jj}}{2} \text{ (combinație liniară)}, \qquad \text{(XIX, 3—19)}$$

$$A_{ij} = A_{ii}^{1/2} A_{jj}^{1/2} \text{(combinație de rădăcini pătrate)}, \qquad \text{(XIX, 3—20)}$$

$$A_{ij} = \left(\frac{A_{ii}^{1/3} + A_{jj}^{1/3}}{2}\right)^3 \text{ (combinația Lorentz)}. \qquad \text{(XIX, 3—21)}.$$

Prima relație dă cele mai mari valori pentru A_{ij}, a doua cele mai mici, iar combinația Lorentz, valori intermediare.

Utilizînd expresia (XIX, 3—15) se obține pentru a_m:

$$\sqrt{a_m} = x_1\sqrt{a_1} + x_2\sqrt{a_2}. \qquad \text{(XIX, 3—22)}$$

Pentru b_m se obține una dintre expresiile:

$$b_m = b_1x_1 + b_2x_2, \quad \sqrt{b_m} = x_1\sqrt{b_1} + x_2\sqrt{b_2}, \quad b_m = b_1x_1^2 + \frac{\sqrt[3]{b_1}+\sqrt[3]{b_2}}{4} + b_2x_2^2, \qquad \text{(XIX, 3—23)}$$

după cum se utilizează relația (XIX, 3—16), (XIX, 3—17) sau combinația Lorentz (XIX, 3—18).

În afară de ecuația lui van der Waals, o frecventă aplicație la studiul amestecurilor gazoase își găsesc ecuațiile cu mulți parametri menționate în § XIX, 2. Pentru un amestec binar de gaze, constantele din ecuația lui Keyes (XIX, 2—1), în funcție de constantele gazelor componente, sînt date de relațiile:

$$\begin{aligned} A &= (x_1\sqrt{A_1} + x_2\sqrt{A_2})^2, \\ \beta &= x_1\beta_1 + x_2\beta_2, \\ \alpha &= x_1\alpha_1 + x_2\alpha_2, \\ l &= x_1l_1 + x_2l_2, \end{aligned} \qquad \text{(XIX, 3—24)}$$

x_1, x_2 fiind fracțiile molare ale gazelor componente. Pentru un amestec multicomponent de gaze, ecuația lui Keyes ia forma:

$$P = \frac{(\Sigma n_i)\,RT}{V - (\Sigma n_i\,\beta_i)e^{-\frac{\Sigma n_i\alpha_i}{V}}} - \frac{(\Sigma n_i\sqrt{A_i})^2}{(V - \Sigma n_i\,l_i)^2}, \qquad \text{(XIX, 3—25)}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$n_1, n_2 \ldots n_i \ldots$ fiind numărul de moli-g din gazele componente. Valabilitatea acestei ecuații a fost verificată pentru un amestec de N_2 și CH_4 la temperaturi cuprinse între 0 și 200°C și la presiuni pînă la 300 atm. Diferențele dintre valorile presiunii calculate și observate nu trec de 5%.

Pentru amestecuri gazoase, parametrii din ecuația lui Beattie-Bridgeman sînt dați de relațiile:

$$A_{0,m} = (\Sigma x_i \sqrt{A_{0i}})^2 = \sum_i \sum_j x_i x_j A_{0ii}^{1/2} A_{0jj}^{1/2},$$

$$B_{0,m} = (\Sigma x_i \sqrt{B_{0i}})^2 = \sum_i \sum_j x_i x_j B_{0ii}^{1/2} B_{0jj}^{1/2},$$

$$a_m = \Sigma x_i a_i = \sum_i \sum_j x_i x_j \frac{a_{ii} + a_{jj}}{2}, \qquad \text{(XIX, 3—26)}$$

$$b_m = \Sigma x_i b_i = \sum_i \sum_j x_i x_j \frac{b_{ii} + b_{jj}}{2},$$

$$c_m = \Sigma x_i c_i^{1/2} = \sum_i \sum_j x_i x_j c_{ii}^{1/2} c_{jj}^{1/2}.$$

Legătura dintre cele două notații nu necesită alte explicații. Parametrii din aceste relații corespund la următoarele constante de interacție:

$$A_{0ij} = A_{0ii}^{1/2} A_{0jj}^{1/2}, \qquad a_{ij} = \frac{a_{ii} + a_{jj}}{2},$$

$$B_{0ij} = B_{0ii}^{1/2} B_{0jj}^{1/2}, \qquad b_{ij} = \frac{b_{ii} + b_{jj}}{2}, \qquad \text{(XIX, 3—27)}$$

$$c_{ij} = c_{ii}^{1/2} c_{jj}^{1/2}.$$

Ecuația virială a lui Beattie-Bridgeman (XIX, 2—9), pentru amestecuri gazoase poate fi scrisă sub forma:

$$P = \frac{(\Sigma n_i) RT}{V} + \frac{(\Sigma n_i)^2 \beta_m}{V^2} + \frac{(\Sigma n_i)^3 \gamma_m}{V^3} + \frac{(\Sigma n_i)^4 \delta_m}{V^4}, \qquad \text{(XIX, 3—28)}$$

unde:

$$\beta_m = RT B_{0m} - A_{0m} - \frac{Rc_m}{T^2},$$

$$\gamma_m = -RT B_{0m} b_m + A_{0m} a_m - \frac{RB_{0m} c_m}{T^2},$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$\delta_m = \frac{RB_{0m}\, b_m\, c_m}{T^2}, \qquad \text{(XIX, 3—29)}$$

$$A_{0m} = (\Sigma_i x_i\, A_{0i}{}^{1/2})^2,$$

$$B_{0m} = \frac{1}{8}\sum_i \sum_j x_i x_j (B_{0i}^{1/3} + B_{0j}^{1/3})^3 = \frac{1}{4}(\sum_i x_i\, B_{0i}) + \frac{3}{4}\sum_i (x_i B_{0i}^{1/3})(\sum_i x_i B_{0i}^{2/3}),$$

$$c_m = (\sum_i x_i c_i^{1/2})^2, \quad a_m = (\sum_i x_i a_i), \quad b_m = (\Sigma\, x_i b_i).$$

În aceste relații s-a scris A_{0i} în loc de A_{0ii} și la fel celelalte constante, fără a produce confuzii.

Ecuația (XIX, 2—11) explicită în raport cu volumul, devine, pentru amestecuri:

$$\frac{V}{\Sigma n_i} = \frac{RT}{P} + \frac{\beta_m}{RT} + \frac{\gamma_m}{(RT)^2} P + \frac{\delta_m}{(RT)^3} P^2, \qquad \text{(XIX, 3—30)}$$

iar ecuația simplificată (XIX, 2—14):

$$\frac{V}{\Sigma n_i} = \frac{RT}{P} + \frac{\beta_m}{RT}. \qquad \text{(XIX, 3—31)}$$

Aceste din urmă ecuații sînt deosebit de utile pentru formarea expresiei volumelor parțial-molare ale componentelor amestecului gazos.

Parametrii din ecuația lui Benedict-Webb-Rubin aplicată la amestecuri gazoase sînt:

$$A_{0m} = (\sum_i x_i A_{0i}^{1/2})^2, \qquad a_m = (\sum_i x_i a_i^{1/3})^3,$$

$$B_{0m} = \frac{1}{8}\sum_i \sum_j x_i x_j\, [B_{0i}^{1/3} + B_{0j}^{1/3}]^3, \qquad b_m = (\sum_i x_i\, b_i^{1/3})^3, \qquad \text{(XIX, 3—32)}$$

$$C_{0m} = (\sum_i x_i\, C_{0i}^{1/2})^2, \qquad c_m = (\sum_i x_i\, c_i^{1/3})^3,$$

$$\alpha_m = (\sum_i x_i\, \alpha_i^{1/2})^2, \qquad \gamma_m = (\sum_i x_i\, \gamma_i^{1/2})^2.$$

Și în aceste relații A_{0ii}, B_{0ii} ... s-au înlocuit prin A_{0i}, B_{0i}^0 ... ca și în (XIX, 3—29).

BCU IAȘI CENTRALA UNIVERSITY LIBRARY

În încheiere să menționăm și expresiile coeficienților viriali din ecuația (XVIII, 1—1) pentru amestecuri gazoase :

$$B(T)_m = \sum_i \sum_j x_i x_j \, B_{ij}(T),$$

$$C(T)_m = \sum_i \sum_j \sum_k x_i x_j x_k \, C_{ijk}(T), \qquad \text{(XIX, 3—33)}$$

în care $B_{ii}, \ldots$ reprezintă coeficienții viriali ai gazelor pure, iar B_{ij} coeficientul virial dedus din funcția potențial $\varphi_{ij}(r_{ij})$:

$$B_{ij} = -\frac{N}{2V} \iint f_{1,2}^{(i,j)} \, \mathrm{d}\boldsymbol{r}_1 \, \mathrm{d}\boldsymbol{r}_2 = -\frac{N}{2V} \iint (\mathrm{e}^{-\frac{\varphi_{ij}(r_j)}{kT}} - 1) 4\pi r^2 \, \mathrm{d}r. \qquad \text{(XIX, 3—34)}$$

C_{iii} reprezintă coeficientul virial al substanței pure i, iar C_{ijk} este definit prin expresia :

$$C_{ijk} = -\frac{N^2}{3V} \iiint f_{12}^{(ij,k)} \, f_{13}^{(ij,k)} \, f_{23}^{(ij,k)} \, \mathrm{d}\boldsymbol{r}_1 \, \mathrm{d}\boldsymbol{r}_2 \, \mathrm{d}\boldsymbol{r}_3. \quad \text{(XIX, 3—35)}$$

Ecuațiile de stare pentru amestecurile gazoase vor fi utilizate pe scară largă în termodinamica chimică pentru evaluarea funcțiilor termodinamice ale componentelor din amestecurile de gaze reale.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Capitolul XX

TEORIA CUANTICĂ A ECUAȚIEI DE STARE

1. METODA FUNCȚIILOR DE PARTIȚIE

Din ecuația (XVIII, 2—1) rezultă:

$$PV = kT \left(\frac{\partial \ln Z_N}{\partial \ln V} \right)_T \qquad \text{(XX, 1—1)}$$

Este relația care leagă produsul PV de funcția de partiție a unui ansamblu canonic. În § XI, 3 s-a arătat că funcția de partiție cuanto-mecanică a unui ansamblu închis, termodinamic izoterm, este dată de fiecare din expresiile:

$$\mathfrak{Z}_N = \int [\Sigma \overset{*}{\Psi}_n(r)\ \mathrm{e}^{-\mathrm{H}/kT}\ \Psi_n(r)]\ \mathrm{d}r, \qquad \text{(XX, 1—2)}$$

$$Z_N = \sum_n \mathrm{e}^{-E_n/kT} \qquad \text{(XX, 1—3)}$$

în care $\mathrm{H} = \mathrm{E}_c + \Phi$, suma operatorilor energiei cinetice și potențiale. A doua expresie reprezintă suma de stare obișnuită, în care dependența funcției Z_N de volum este cuprinsă în E_n care este legată prin relații complicate de parametrii mecanici exteriori ai sistemului. În prima expresie dependența de volum este conținută în limitele de integrare și în condițiile la limită pe care trebuie să le satisfacă funcțiile $\psi(r)$. Utilizînd prima formulare, se poate scrie:

$$PV = \frac{1}{\mathfrak{Z}_N} V\, kT \int [\Sigma_n \overset{*}{\psi}_n(r)\, \mathrm{e}^{-\mathrm{H}/kT}\ \psi_n(r)]\ \mathrm{d}r \qquad \text{(XX, 1—4)}$$

pentru ecuația de stare.

Expresia:

$$\mathfrak{W}_N = N!\, \lambda^{3N} \Sigma_n \overset{*}{\psi}_n(r)\, \mathrm{e}^{-\mathrm{H}/kT}\ \psi_n(r), \qquad \text{(XX, 1—5)}$$

în care $\lambda = \left(\frac{h^2}{2\pi m\, kT} \right)^{1/2}$, este denumită *sumă Slater*. Comparînd ecuațiile (XX, 1—2) și (X, 3—9) rezultă că suma Slater este echivalentul cuanto-mecanic al factorului lui Boltzmann

$$W_N = \mathrm{e}^{-\Phi(r)/kT}. \qquad \text{(XX, 1—6)}$$

În urma definiției sumei Slater cele două ecuații (XX, 1—2) și (X, 3—9) pot fi scrise sub forme perfect comparabile:

$$\mathfrak{Z}_N = \frac{1}{N!\lambda^{3N}} \int \mathfrak{W}_N(r)\, \mathrm{d}r, \qquad \text{(XX, 1—7)}$$

$$Z_N = \frac{1}{N!\lambda^{3N}} \int W_N(r)\, \mathrm{d}r. \qquad \text{(XX, 1—8)}$$

BCU IAȘI CENTRU UNIVERSITY LIBRARY

La temperaturi ridicate la care abaterile de la ecuația clasică sînt mici, suma Slater se apropie de factorul Boltzmann [1].

Cu ajutorul sumei Slater pot fi deduse, din considerații de simetrie, ecuații de stare pentru gazele perfecte care urmează statisticile cuantice. În condiții determinate, aceste ecuații relevă efecte de degenerare a gazului. Prin metode mai simple, asemenea efecte au fost prezentate în § IX, 3. Aici vom menționa numai expresia cuanto-mecanică a coeficientului al doilea virial $B^0(T)$ al unui gaz perfect:

$$B^0(T) = \mp 2^{-5/2} N \left(\frac{h^2}{2\pi m kT} \right)^{3/2} = \pm 2^{-\frac{5}{2}} N\lambda^3. \qquad \text{(XX, 1—9)}$$

Semnul minus este valabil pentru statistica lui Bose-Einstein, iar semnul plus pentru statistica lui Fermi-Dirac. Primul semn denotă atracție între particulele gazului, iar al doilea, repulsie. Din ecuația (XX, 1—9) se vede că $B^0(T)$ fiind invers proporțional cu produsul mT, poate lua valori apreciabile numai la temperaturi coborîte, pentru gazele formate din particule ușoare. Semnul minus indică atracție, iar semnul plus, repulsie intermoleculară.

2. AL DOILEA COEFICIENT VIRIAL AL GAZELOR REALE

Din ecuațiile (XVIII, 2—55) și (XVIII, 2—58) se obține expresia clasică a coeficientului virial $B(T)$ al unui gaz real:

$$B(T) = -\frac{N}{2V} \int \left(e^{-u(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)/kT} - 1 \right) d\mathbf{r}_1 \, d\mathbf{r}_2.$$

Ținînd seama de (XVIII, 2—4):

$$\int e^{-u(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)/kT} \, d\mathbf{r}_1 \, d\mathbf{r}_2 = 2 ! \lambda^6 Z_2, \int d\mathbf{r}_1 \, d\mathbf{r}_2 = 1 ! \lambda^6 Z_1^2,$$

unde $\lambda = \left(\frac{h^2}{2\pi m kT} \right)^{1/2}$. Expresia virialului unui gaz real $B(T)$ poate fi scrisă deci și sub forma:

$$B(T) = -\frac{N}{2V} \lambda^6 (2Z_2 - Z_1^2), \qquad \text{(XX, 2—1)}$$

în care Z_2 este funcția de partiție (XVIII, 2—4) pentru o pereche de molecule între care au loc interacții, iar Z_1 funcția de partiție pentru o singură moleculă. Ecuația (XX, 2—1) este valabilă și în mecanica cuantică. O ecuație identică se poate scrie pentru un gaz perfect, pentru care $u(\mathbf{r}_1\mathbf{r}_2) = 0$:

$$B^0(T) = -\frac{N}{2V} \lambda^6 (2 Z_2^0 - Z_1^{02}), \qquad \text{(XX, 2—2)}$$

unde Z_1^0 are aceeași semnificare ca și Z_1, iar Z_2^0 este analoagă mărimii Z_2, dar pentru o pereche de molecule fără interacții. Formînd diferența dintre cele două ecuații rezultă:

$$B(T) - B^0(T) = -\frac{N}{V} \lambda^6 (Z_2 - Z_2^0) = -\frac{N}{V} \lambda^6 \left(\Sigma_\sigma \, e^{-E_\sigma/kT} - \Sigma_\sigma \, e^{-E_\sigma^0/kT} \right), \qquad \text{(XX, 2—3)}$$

---

[1] Pentru dovada acestei afirmații: J. G. Kirkwood, *Phys. Rev.*, *44*, 31 (1933); J. O. Hirschfelder, C. F. Curtiss, R. B. Bird, op. cit., p. 396.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

unde E_σ sînt stări proprii ale sistemului de două molecule cu interacția moleculară $u(r)$, iar E_σ^0 sînt stări proprii cînd $u(r) = 0$. Fiecare stare este caracterizată prin cîte un set de șase numere cuantice $\{\sigma\}$.

Energia sistemului de două particule se compune din energia de translație a centrului de greutate $E^{(tr)}$ și energia mișcării relative $E^{(rel)}$:

$$E = E^{(tr)} + E^{(rel)}. \qquad (XX, 2-4)$$

Această relație corespunde faptului că funcția de undă $\psi(r_1, r_2)$ a sistemului de două particule poate fi reprezentată prin produsul dintre funcția de undă translațională $\psi^{(tr)}(r_c)$ și funcția de undă pentru mișcarea relativă $\psi^{(rel)}(r_{12})$:

$$\psi(r_1, r_2) = \psi^{(tr)}(r_c)\,\psi^{(rel)}(r_{12}), \qquad (XX, 2-5)$$

r_c fiind vectorul de poziție al centrului de masă.

Sumele de stare din (XX, 2—3) pot fi scrise deci în felul următor :

$$Z_2 = Z_2^{(tr)} \sum_{n,l,m} e^{-E_{nlm}/kT} = 2^{3/2}\lambda^{-3}\, V \sum_l (2l+1) \sum_n e^{-E_{nl}^0/kT}, \qquad (XX, 2-6)$$

$$Z_2^0 = Z_2^{(tr)} \sum_{n,l,m} e^{-E_{nlm}^0/kT} = 2^{3/2}\lambda^{-3}\, V \sum_l (2l+1) \sum_n e^{-E_{nl}^0/kT}. \qquad (XX, 2-7)$$

Factorul $2^{3/2}$ este datorat masei $2m$ a celor două particule, din expresia funcției translaționale de partiție $\left(\frac{2\pi \cdot 2m \cdot kT}{h^2}\right)^{3/2} V = 2^{3/2}\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} V = 2^{3/2}\lambda^{-3}V$. În locul numărului cuantic m s-a introdus multiplicitatea $(2l + 1)$. În felul acesta, starea sistemului de două particule este specificată prin două numere cuantice n, l, care dau energia sa și momentul său unghiular.

Înlocuind aceste expresii ale funcțiilor de partiție în (XX, 2—3), rezultă :

$$B(T) - B^0(T) = -2^{3/2} N\lambda^3 \sum_l (2l+1)\left[\sum_n e^{-\frac{E_{nl}}{kT}} - \sum_n e^{-\frac{E_{nl}^0}{kT}}\right]. \qquad (XX, 2-8)$$

Contribuțiile sumelor din paranteză pot fi separate în două părți : una datorată stărilor de energie negativă și alta stărilor de energie pozitivă. Spectrul energiei negative este discret și corespunde formării de particule duble, cu nivele discrete de energie. O asemenea contribuție nu pot aduce moleculele fără interacție și deci a doua sumă din (XX, 2—8) poate fi neglijată. Suma din paranteză se reduce deci la expresia :

$$\sum_n e^{-\frac{E_{nl}}{kT}}. \qquad (XX, 2-9)$$

Valorile energiei stărilor discrete rezultă din soluția ecuației radiale $\psi_n(r_{12})$ din (XX, 2—5).

Spectrul energiei pozitive provine din ciocnirile binare dintre particule. Energia mișcării relative este energia cinetică a unui sistem de masă redusă μ : $E = \frac{p^2}{2\mu} = \frac{k^2h^2}{8\pi^2\mu}$, k fiind definit în § II, 1. Însumarea în raport cu n trebuie să fie înlocuită prin integrare în raport cu k. Termenul corespunzător din (XX, 2—8) devine :

$$\int e^{-k^2h^2/8\pi^2\mu kT}\left[\left(\frac{dn}{dk}\right) - \left(\frac{dn}{dk}\right)^0\right] dk. \qquad (XX, 2-10)$$

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Din (II, 1—71) rezultă:

$$\left(\frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}k}\right)^0 = \frac{L}{\pi},$$

iar din (II, 1—75):

$$\frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}k} = \frac{L}{\pi} + \frac{1}{\pi}\frac{\mathrm{d}\eta_l(k)}{\mathrm{d}k}.$$

În consecință:

$$\left(\frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}k}\right) - \left(\frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}k}\right)^0 = \frac{1}{\pi}\frac{\mathrm{d}\eta_l(k)}{\mathrm{d}k},$$

unde $\eta_l(k)$ reprezintă diferența de fază dintre soluțiile (sinusoidale) care corespund la perechi reale de molecule (între care se exercită interacții) și soluțiile care revin perechilor ideale de molecule (între care lipsesc interacțiile). Ținînd seama de ultima relație, integrala (XX, 2—10) devine:

$$\int \mathrm{e}^{-\frac{k^2h^2}{8\pi^2\mu kT}} \left[\frac{1}{\pi}\frac{\mathrm{d}\eta_l(k)}{\mathrm{d}k}\right] \mathrm{d}k. \qquad \text{(XX, 2—11)}$$

Introducînd în (XX, 2—8) aceste rezultate precum și expresia coeficientului virial $B^0(T)$ din (XX, 1—9), se obține expresia cuanto-mecanică a coeficientului al doilea virial:

$$B(T) = \pm 2^{-5/3}N\lambda^3 - 2^{3/2}N\lambda^3 \sum_l (2l+1) \sum_n \mathrm{e}^{-E_{nl}/kT} - \qquad \text{(XX, 2—12)}$$

$$- 2^{3/2}N\lambda^3 \sum_l (2l+1) \int \mathrm{e}^{-\frac{k^2h^2}{8\pi^2\mu kT}} \left[\frac{1}{\pi}\frac{\mathrm{d}\eta_l(k)}{\mathrm{d}k}\right] \mathrm{d}k.$$

Însumarea în raport cu l trebuie să fie efectuată pentru l par în statistica lui Bose-Einstein și pentru l impar în statistica lui Fermi-Dirac.

Din (XX, 2—12) reiese că valoarea cuanto-mecanică a coeficientului al doilea virial al unui gaz real constă din trei părți. Primul termen arată cum atracția (repulsia) dintre particule descrește (crește) cu presiunea gazului. Termenul al doilea corespunde descreșterii presiunii gazului în urma formării dublelor molecule. Integrala în raport cu k reprezintă contribuția la neidealitate, rezultată din ciocnirile dintre moleculele gazului.

Rezultatele de mai înainte sînt valabile pentru gaze formate din particule cu spin nul. Pentru particule cu un spin s se obțin relațiile:

$$B^0_{\text{B.E.}} = \left(\frac{s+1}{2s+1}\right) B^0_{\text{B.E.}} + \left(\frac{s}{2s+1}\right) B^0_{\text{F.D.}} \text{ (B.E., Bose-Einstein)}, \qquad \text{(XX, 2—13)}$$

$$F^0_{\text{F.D.}} = \left(\frac{s+1}{2s+1}\right) B^0_{\text{F.D.}} + \left(\frac{s}{2s+1}\right) B^0_{\text{B.E.}} \text{ (F.D., Fermi-Dirac)}, \qquad \text{(XX, 2—14)}$$

în care B^0 sînt valorile pentru $s = 0$ din ecuația (XX, 2—12).

Diferența de fază necesară pentru calculul cuanto-mecanic al coeficientului virial se obține din ecuația (II, 1—74). Pentru determinarea diferenței de fază trebuie să se introducă în ecuația de undă radială (II, 1—67) potențialul de interacție moleculară. Soluții analitice

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

se obțin numai pentru potențialul de interacție al sferelor rigide și potențialul groapă dreptunghiulară. Vom menționa, pentru exemplificare, unele rezultate obținute pentru gaze formate din molecule asimilabile cu sfere rigide.

Pentru sfere rigide de diametru σ, potențialul de interacție este egal cu zero cînd $r > \sigma$. În această regiune se poate utiliza (II, 1—72) ca funcție de undă radială. Raportul $B_l(k)/A_l(k)$ poate fi determinat din condiția la limită $\sigma\psi(\sigma) = 0$. Diferența de fază $\eta_l(k)$ din (II, 1—74) devine:

$$\eta_l(k) = \operatorname{arctg}\left[(-1)^{l+1}\frac{J_{l+1/2}(k\sigma)}{J_{-l-1/2}}\right], \qquad \text{(XX, 2—15)}$$

unde $J_{l+1/2}$, $J_{-l-1/2}$ sînt funcții Bessel[1]. Cînd $l = 0$, rezultatul se reduce la $\eta_0 = -k\sigma$. În figura XX—1 este reprezentată diferența de fază[2] pentru sfere rigide, care corespunde la cîteva

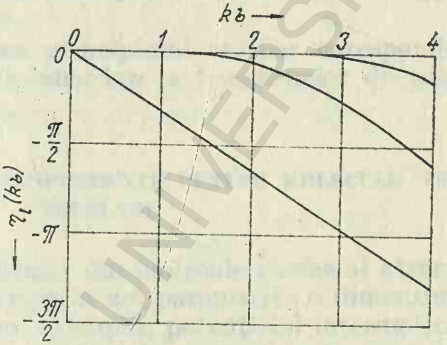


Fig. XX —1. — Diferența de fază pentru sfere rigide.

numere cuantice. Diferența de fază, precum și $\dfrac{d\eta_l}{dk}$ sînt totdeauna negative pentru sferele rigide. Contribuția la coeficientul virial $B(T)$, așa cum rezultă din (XX, 2—12), este însă pozitivă.

3. PRINCIPIUL STĂRILOR CORESPONDENTE ÎN MECANICA CUANTICĂ

S-a menționat în § XVII, 5 că pentru a ține seama de efectele cuantice, analiza dimensională conduce la următoarea expresie:

$$\overset{*}{P} = \overset{*}{P}(\overset{*}{V}, \overset{*}{T}, \overset{*}{\Lambda}), \qquad \text{(XX, 3—1)}$$

în care:

$$\overset{*}{\Lambda} = \frac{h}{(m\varepsilon\sigma^2)^{1/2}}. \qquad \text{(XX, 3—2)}$$

Ecuația (XX, 3—1) este expresia cuanto-mecanică a principiului stărilor corespondente aplicat la ecuația de stare a gazelor reale.

---

[1] Vol. I, 2, Apendice VIII.

[2] J. de Boer, „Dissertation", Amsterdam, 1940, p. 53; O. Hirschfelder, C. F. Curtiss, R. B. Bird, op. cit., p. 412.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

De observat că funcția $\overset{*}{P} = P(\overset{*}{V}, \overset{*}{T}, \overset{*}{\Lambda})$ pentru gaze formate din molecule care ascultă de statistica lui Bose-Einstein este diferită de a gazelor formate din particule care urmează statistica lui Fermi-Dirac. În expresia funcției de partiție trebuie considerat numai stări simetrice în primul caz și stări antisimetrice în cazul al doilea. La temperaturi și densități la care lungimea de undă de Broglie este mică în comparație cu distanța intermoleculară medie, diferența dintre sumele care corespund la stări simetrice și antisimetrice devine neglijabilă și ambele ecuații de stare se reduc la aceeași ecuație cuanto-mecanică redusă.

În figura XVIII—4 este dată dependența calculată a coeficientului virial redus B în funcție de $\overset{*}{T}$ precum și valorile sale experimentale pentru gazele ușoare H_2 și He pentru care efectele cuantice sînt importante. Concordanța între prevederile teoriei și datele experimentale este ireproșabilă.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Capitolul XXI

FENOMENE DE TRANSPORT ÎN GAZE REALE

Fenomenele de transport din gazele reale pot fi abordate pe mai multe căi : pe baza principiului stărilor corespondente, prin metoda lui Enskog și cu ajutorul mecanicii statistice de neechilibru. Teoria lui Eyring se aplică cu succes la fenomene de transport în lichide și se va prezenta în cadrul studiului stării lichide.

Vom începe cu aplicarea principiului stărilor corespondente care oferă calea cea mai simplă de abordare a fenomenelor de transport în gazele reale.

1. PRINCIPIUL STĂRILOR CORESPONDENTE PENTRU MOLECULE SFERICE NEPOLARE

Să considerăm un gaz format din molecule sferice al căror potențial intermolecular este caracterizat prin doi parametri : o dimensiune liniară σ și o energie ε. Așa este, spre exemplu, potențialul intermolecular Lennard-Jones. Proprietățile moleculelor sînt determinate atunci de masa m și de cei doi parametri, σ și ε, iar coeficienții de transport sînt funcții de șase variabile : v, T, m, k, σ și ε. Ca și în studiul ecuațiilor de stare, volumul și temperatura pot fi exprimate prin cantitățile adimensionale $\overset{*}{v}$ și $\overset{*}{T}$:

$$\overset{*}{v} = \frac{v}{\sigma^3} = \frac{V}{N\sigma^3}, \quad \overset{*}{T} = \frac{kT}{\varepsilon}. \tag{XXI, 1—1}$$

La aplicarea principiului stărilor corespondente se poate proceda printr-o analiză dimensională. În acest scop, vom da ecuațiilor (III, 8—3), (III, 6—4) și (III, 7—7) următoarele formulări :

$$\mathfrak{D} = \xi_{\mathfrak{D}} \frac{\sqrt{\pi m kT}}{\pi\sigma^2} \cdot \frac{1}{\rho}, \quad \eta = \xi_\eta \frac{\sqrt{\pi m kT}}{\pi\sigma^2},$$

$$\lambda = \xi_\lambda \frac{\sqrt{\pi m kT}}{\pi\sigma^2} \frac{c_v}{m}, \tag{XXI, 1—2}$$

în care valorile constantelor ξ sînt date în ecuațiile (IV, 21—30), (IV, 19—8) și (IV, 20—2) obținute prin teoria exactă a fenomenelor de transport

în gaze diluate după Chapman şi Cowling. Cantităţile adimensionale $\overset{*}{\mathfrak{D}}$, $\overset{*}{\eta}$, $\overset{*}{\lambda}$ sînt date atunci de relaţiile:

$$\overset{*}{\mathfrak{D}} = \mathfrak{D}\frac{\sigma^2 m}{\sqrt{m\varepsilon\sigma^3}}, \quad \overset{*}{\eta} = \eta\frac{\sigma^2}{\sqrt{m\varepsilon}}, \quad \overset{*}{\lambda} = \lambda\frac{\sigma^2}{\sqrt{m\varepsilon}}\frac{m}{k}, \qquad \text{(XXI, 1—3)}$$

în care $\overset{*}{\mathfrak{D}}$, $\overset{*}{\eta}$ şi $\overset{*}{\lambda}$ sînt funcţii de $\overset{*}{v}$, $\overset{*}{T}$, k, m σ şi ε. Primele două, $\overset{*}{v}$ şi $\overset{*}{T}$, spre deosebire de celelalte patru, sînt adimensionale. Cum funcţiile adimensionale nu pot conţine decît cantităţi adimensionale, urmează că $\overset{*}{\mathfrak{D}}$, $\overset{*}{\eta}$ şi $\overset{*}{\lambda}$ nu pot depinde de k, m, σ şi ε care nu sînt adimensionale. Deci:

$$\overset{*}{\mathfrak{D}} = \overset{*}{\mathfrak{D}}(\overset{*}{v}, \overset{*}{T}), \quad \overset{*}{\eta} = \overset{*}{\eta}(\overset{*}{T}), \quad \overset{*}{\lambda} = \overset{*}{\lambda}(\overset{*}{T}). \qquad \text{(XXI, 1—4)}$$

Pentru gazele rarefiate se obţin din ecuaţiile (IV, 21—21) şi (IV, 21—28), (IV, 20—4), (IV, 20—5) următoarele expresii ale coeficienţilor de transport reduşi:

$$\overset{*}{\mathfrak{D}}(\overset{*}{v},\overset{*}{T}) = \frac{3}{8}\frac{\overset{*}{T}}{\Omega^{(1)}_{1/2}(1)(\overset{*}{T})}, \quad \overset{*}{\eta}(\overset{*}{T}) = \frac{5}{8}\frac{\overset{*}{T}}{\Omega^{(2)}_{1}(2)(\overset{*}{T})}, \qquad \text{(XXI, 1—5)}$$

$$\overset{*}{\lambda}(\overset{*}{T}) = \frac{75}{32}\frac{\overset{*}{T}}{\Omega^{(2)}_{1}(2)(\overset{*}{T})}.$$

Pentru gazele reale, reducerea se poate face introducînd volumul redus $V_r = V/V_c$ şi temperatura redusă $T_r = T/T_c$. În locul volumului critic este preferabil să se introducă presiunea critică, mai accesibilă măsurătorilor experimentale. Din (XXI, 1—3) rezultă:

$$\mathfrak{D}_R = \mathfrak{D}M^{1/2}P_c^{1/3}T_c^{-5/6} = \mathfrak{D}_R(P_r, T_r); \quad \eta_R = \eta M^{1/2}P_c^{-2/3}T_c^{1/6} = \eta_R(P_r, T_r);$$
$$\lambda_R = \lambda M^{1/2}P_c^{-2/3}T_c^{1/6} = \lambda_R(P_r, T_r). \qquad \text{(XXI, 1—6)}$$

Coeficienţii de transport pot fi de asemenea reduşi, împărţindu-i prin valoarea lor de la temperatura critică. Se obţin relaţiile generale:

$$\mathfrak{D}_r = \mathfrak{D}/\mathfrak{D}_c = \mathfrak{D}_r(P_r,T_r); \quad \eta_r = \eta/\eta_c = \eta_r(P_r,T_r); \quad \lambda_r = \lambda/\lambda_c = \lambda_r(P_r,T_r). \qquad \text{(XXI, 1—7)}$$

Coeficienţii $\mathfrak{D}_r$, η_r, λ_r sînt multipli ai coeficienţilor $\mathfrak{D}_R$, η_R, λ_R.

Cele mai numeroase date disponibile se referă la viscozitate. Expresia $\eta(P_r, T_r)$ formează baza reprezentării „viscozităţilor generalizate" din figura XXI—1, date de Hougen şi Watson [1].

[1] O. A. Hougen, K. M. Watson, „Chemical Process Principles", III, New York, 1947, p. 869 şi următoare.

BCU IASI / CENTRALA UNIVERSITARA LIBRARY

Valoarea critică η_c a viscozității este greu de măsurat direct. Poate fi însă aproximată cu ajutorul ecuației:

$$\eta_c \times 10^7 = 616 \frac{\sqrt{MT_c}}{V_c^{2/3}}. \qquad \text{(XXI, 1—8)}$$

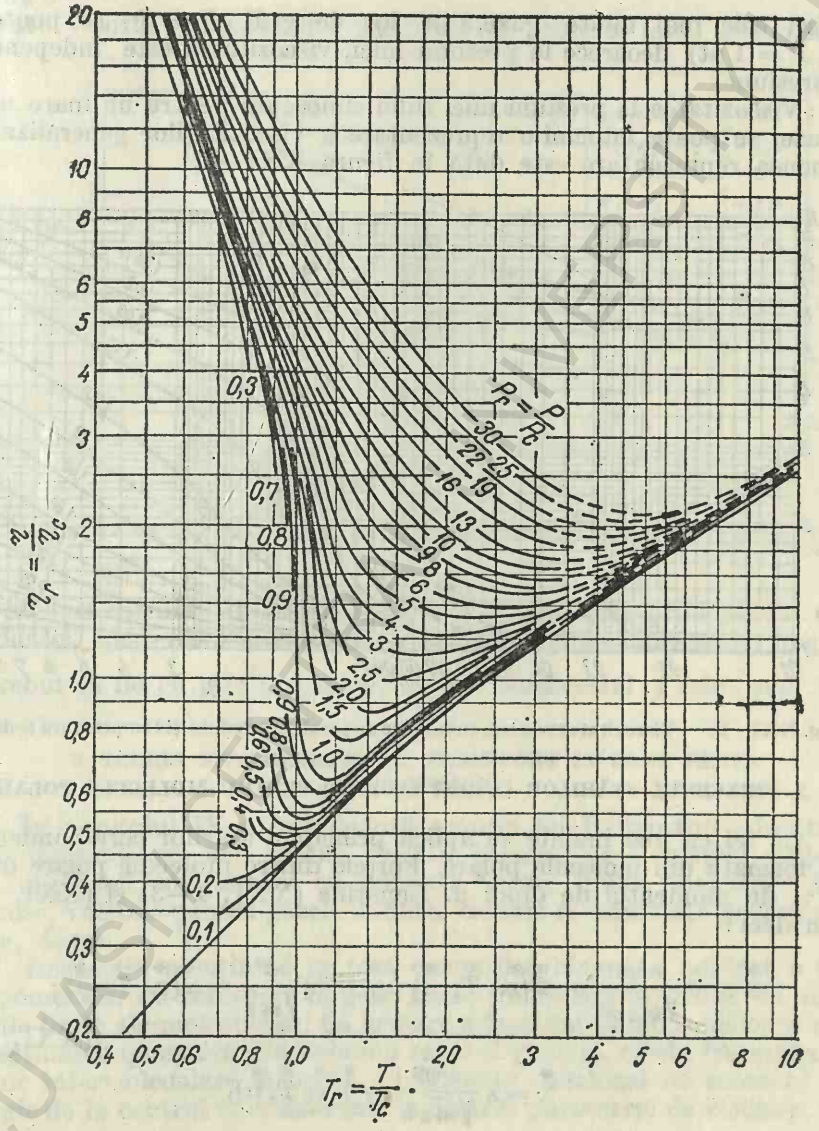


Fig. XXI—1. — Viscozitatea redusă, în funcție de temperatura redusă.

Expresii asemănătoare pot fi utilizate și pentru ceilalți coeficienți de transport.

O altă reprezentare generalizată poate fi obținută reducînd coeficienții de transport cu ajutorul valorilor lor limită de la densitățile mici. Astfel, viscozitatea redusă este definită prin relația:

$$\eta^{\#} = \frac{\eta(T,\ P)}{\eta(T,\ P=0)}. \qquad \text{(XXI, 1—9)}$$

Pentru cele mai multe gaze, în loc de $\eta(T,\ P=0)$ se poate lua $\eta(T, P=1\ \text{at})$ deoarece la presiuni mici, viscozitatea este independentă de presiune.

Viscozitatea la presiuni mici fiind cunoscută pentru un mare număr de gaze, se poate întocmi o reprezentare a viscozităților generalizate. O asemenea reprezentare este dată în figura XXI—2.

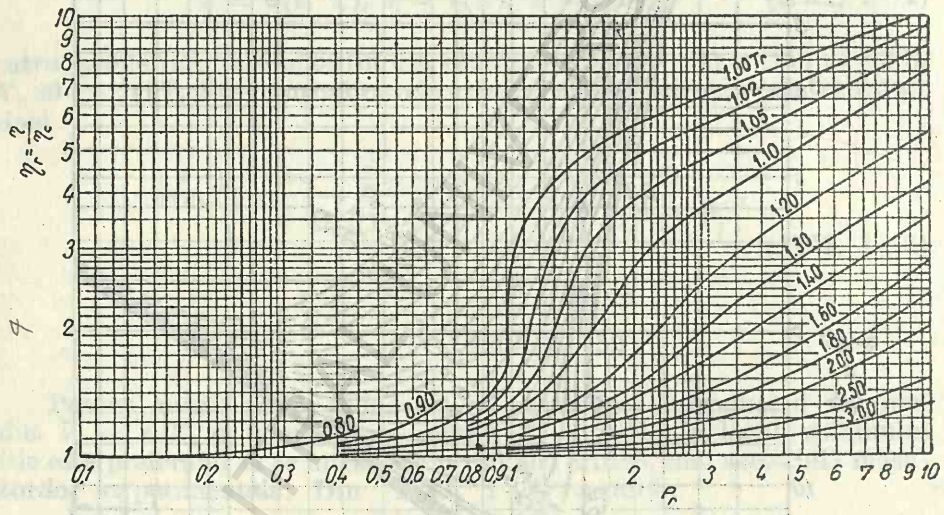


Fig. XXI—2. — Viscozitatea redusă, în funcție de presiunea redusă și temperatura redusă.

2. PRINCIPIUL STĂRILOR CORESPONDENTE PENTRU MOLECULE POLARE

La fel ca mai înainte se aplică principiul stărilor corespondente la gaze formate din molecule polare. Forțele dintre molecule polare depind însă și de momentul de dipol μ. Ecuațiile (XXI, 1—3) și (XXI, 1—4) devin deci:

$$\overset{*}{\mathfrak{D}} = \mathfrak{D}\frac{\sigma^2 m}{\sqrt{m\varepsilon}\sigma^3} = \overset{*}{\mathfrak{D}}(\overset{*}{v},\ \overset{*}{T},\ \overset{*}{\mu});\quad \overset{*}{\eta} = \eta\frac{\sigma^2}{\sqrt{m\varepsilon}} = \overset{*}{\eta}(\overset{*}{v},\ \overset{*}{T},\ \overset{*}{\mu});$$

(XXI, 2—1)

$$\overset{*}{\lambda} = \lambda\frac{\sigma^2 m}{\sqrt{m\varepsilon}k} = \overset{*}{\lambda}(\overset{*}{v},\ \overset{*}{T},\ \overset{*}{\mu}),$$

unde $\overset{*}{\mu} = \mu/\sqrt{\varepsilon\sigma^3}$ este momentul de dipol redus.

În figura XXI—3 sînt date valorile expresiei $\frac{5}{16\sqrt{\pi}} \cdot \frac{\overset{*}{T}^{1/2}}{\overset{*}{\eta}}$ în funcție de $\overset{*}{T}$ a mai multor gaze pentru cîteva valori ale parametrului $\overset{*}{t} = \frac{\overset{*}{\mu}^2}{\sqrt{8}} = \frac{\mu^2}{\sqrt{8\varepsilon\sigma^2}}$. Pentru evaluarea viscozităților $\overset{*}{\eta}$ din (XXI, 1—3) au fost utilizate valorile viscozităților măsurate la presiuni mici. Parametrii σ

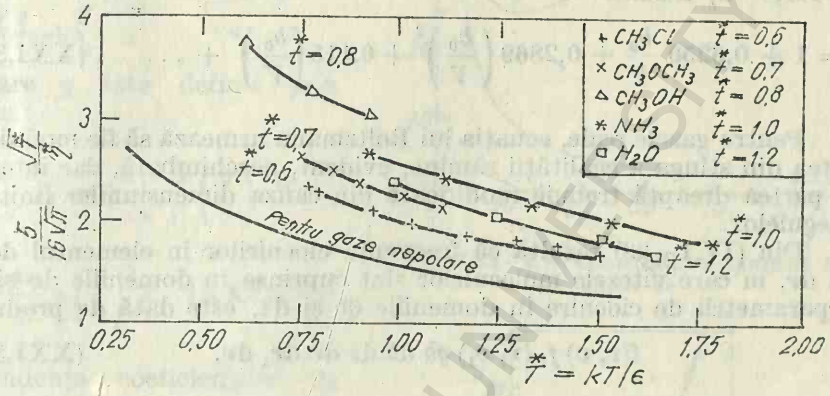


Fig. XXI — 3. — Expresia $5/16\pi \cdot \frac{\sqrt{\overset{*}{T}}}{\overset{*}{\eta}}$ în funcție de $\overset{*}{T}$ pentru cîteva gaze.

și ε au fost calculați din coeficienții viriali. Conform principiului corespondenței, abaterile de la curba care corespunde moleculelor nepolare ar trebui să fie cu atît mai mare, cu cît parametrul $\overset{*}{t}$ este mai mare.

3. TEORIA FENOMENELOR DE TRANSPORT ÎN GAZE REALE DUPĂ ENSKOG

În capitolul IV a fost dedusă ecuația lui Boltzmann admițînd că între molecule au loc numai ciocniri binare, iar diametrul molecular este neglijabil comparativ cu distanța medie dintre molecule. Aceste premise, valabile pentru gazele diluate, trebuie reexaminate pentru gazele reale, dense.

Enskog [1], menținînd ipoteza ciocnirilor binare, a edificat o teorie a fenomenelor de transport în gaze reale, ținînd seamă numai de dimensiunile finite ale moleculelor. Ca urmare a faptului că moleculelor le revine o fracțiune importantă din volumul total al gazului, crește frecvența ciocnirilor intermoleculare și apare un transfer colizional de moment și de energie de la centrul unei molecule la centrul partenerei de ciocnire. Frec-

[1] D. Enskog, *Kungliga Svenska Vetenskaps akademiens Handlungar*, 63, nr. 4 (1922).

venţa ciocnirilor dintre moleculele gazului, asimilate cu sfere rigide, diferă cu un factor Y de frecvenţa ciocnirilor dintre moleculele punctiforme. Se demonstrează că factorul Y este legat de ecuaţia de stare prin relaţia:

$$\frac{PV}{RT} = 1 + \frac{b_0}{V} Y, \qquad \text{(XXI, 3—1)}$$

în care $b_0 = 4 \cdot \frac{4\pi}{3} N \left(\frac{\sigma}{2}\right)^3$ reprezintă al doilea coeficient virial. Din (XVIII,3—2) rezultă:

$$Y = 1 + 0{,}6250 \frac{b_0}{V} + 0{,}2869 \left(\frac{b_0}{V}\right)^2 + 0{,}115 \left(\frac{b_0}{V}\right)^3 + \ldots \qquad \text{(XXI,3—2)}$$

Pentru gazele reale, ecuaţia lui Boltzmann urmează să fie modificată. Partea din stînga a egalităţii rămîne, evident, neschimbată, dar integrala din partea dreaptă trebuie modificată din cauza dimensiunilor finite ale moleculelor.

Din (IV,1—28) rezultă că frecvenţa ciocnirilor în elementul de volum $d\boldsymbol{r}$, în care vitezele moleculelor sînt cuprinse în domeniile $d\boldsymbol{v}$ şi $d\boldsymbol{v}_1$, iar parametrii de ciocnire în domeniile db şi $d\varepsilon$, este dată de produsul:

$$f(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{v})\, f_1(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{v}_1)\, gb\, db\, d\varepsilon\, d\boldsymbol{v}\, d\boldsymbol{v}_1\, d\boldsymbol{r}. \qquad \text{(XXI,3—3)}$$

Se poate arăta că pentru a descrie frecvenţa de ciocnire dintr-un gaz dens format din molecule sferice de diametrul σ, (XXI,3—3) trebuie înlocuită prin expresia:

$$Y\left(\boldsymbol{r} - \frac{1}{2}\sigma\boldsymbol{k}\right) f(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{v}, t)\, f_1(\boldsymbol{r} - \sigma\boldsymbol{k}, \boldsymbol{v}, t)\, gb\, db\, d\varepsilon\, d\boldsymbol{v}\, d\boldsymbol{v}_1\, d\boldsymbol{r}, \qquad \text{(XXI,3—4)}$$

în care $\boldsymbol{k}$ este vectorul unitar orientat de la centrul moleculei a doua spre centrul primei molecule pe durata contactului de ciocnire. Rezultă astfel ecuaţia lui Boltzmann modificată:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \left(\boldsymbol{v}\frac{\partial f}{\partial \boldsymbol{r}}\right) + \left(\frac{\boldsymbol{X}}{m}\frac{\partial f}{\partial \boldsymbol{v}}\right) = \iiint\Big[Y\left(\boldsymbol{r} + \frac{1}{2}\sigma\boldsymbol{k}\right) f(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{v}')\, f_1(\boldsymbol{r} + \sigma\boldsymbol{k}\, \boldsymbol{v}_1') - \qquad \text{(XXI, 3—5)}$$

$$- Y\left(\boldsymbol{r} - \frac{1}{2}\sigma\boldsymbol{k}\right) f(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{v})\, f_1(\boldsymbol{r} - \sigma\boldsymbol{k}, \boldsymbol{v}_1)\Big]\, gb\, db\, d\varepsilon\, d\boldsymbol{v}_1.$$

Nu vom reda calculele complicate şi laborioase[1] ale coeficienţilor de transport ci vom rezuma numai rezultatele obţinute pentru molecule sferice rigide: Coeficienţii de transport, împărţiţi prin valorile lor la presiune egală cu zero (η_0, λ_0, $\mathcal{D}_0$) şi înmulţiţi cu volumele reduse V, au urmă-

[1] J. O. Hirschfelder, C. F. Curtiss, R. B. Bird, op. cit., p. 637—647.

toarele expresii :

$$\frac{\eta V}{\eta_0 b_0} = \frac{1}{y} + 0{,}8 + 0{,}761\, y,$$

$$\frac{\lambda V}{\lambda_0 b_0} = \frac{1}{y} + 1{,}2 + 0{,}755\, y, \qquad \text{(XXI, 3—6)}$$

$$\frac{\mathcal{D} V}{\mathcal{D}_0 b_0} = \frac{1}{y}$$ (coeficientul de autodifuzie),

în care y este definit prin relaţia :

$$y = \frac{b_0}{V} Y = 4 \frac{4\pi}{3} \frac{N}{V} \left(\frac{\sigma}{2}\right)^3 Y =$$

$$= 4 \cdot \frac{4\pi}{3} n \left(\frac{\sigma}{2}\right)^3 Y, \quad \text{(XXI,3—7)}$$

Dependenţa coeficienţilor de transport de y este reprezentată în figura XXI—4.

Pentru molecule sferice rigide parametrul y este egal cu factorul de compresibilitate, minus o unitate :

$$y = \frac{PV}{RT} - 1. \qquad \text{(XXI, 3—8)}$$

În domeniul densităţilor mici şi moderate, y poate fi scris sub formă virială :

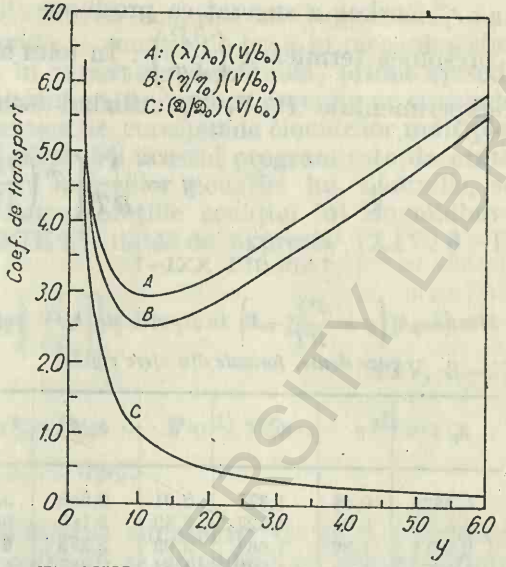


Fig. XXI—4. — Coeficienţii de transport în funcţie de y.

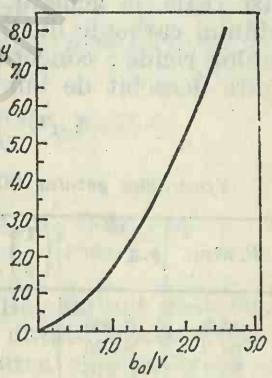


Fig. XXI—5. — $\frac{PV}{RT} - 1$ în funcţie de b_0/V, pentru sfere rigide.

$$y = \frac{b_0}{V} + 0{,}6250 \left(\frac{b_0}{V}\right)^2 + 0{,}2869 \left(\frac{b_0}{V}\right)^3 + 0{,}115 \left(\frac{b_0}{V}\right)^4 + \ldots$$

(XXI,3—9)

În domeniul densităţilor mari, cele mai bune rezultate au fost obţinute de Kirkwood, Maun şi Alder [1] utilizînd ecuaţia (XII,2—9). Aceste rezultate sînt redate în tabloul XXI—1. În funcţie de b_0/V, rezultatele din tablou sînt reprezentate grafic în figura XXI—5. Curba este asimptotică la dreapta verticală.

[1] J. G. Kirkwood, E. K. Maun, B. J. Alder, *J. Chem. Phys.*, **18**, 1040 (1950).

BIBLIOTECA CENTRALĂ UNIVERSITY LIBRARY

Enskog a sugerat ca presiunea din (XXI,3—8) să fie înlocuită prin presiunea termică $T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$. În felul acesta y poate fi dedus din datele experimentale P, V, T, utilizînd ecuaţia:

$$y = \frac{V}{RT}\left[T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V\right] - 1. \qquad \text{(XXI, 3—10)}$$

TABLOUL XXI—1

Mărimea $y\left(y = \frac{PV}{RT} - 1\right)$ *în funcţie de* b_0/V *pentru gaze dense, formate din sfere rigide*

b_0/V	y	b_0/V	y	b_0/V	y
0,3535	0,44	1,377	2,91	2,058	5,46
0,6250	0,91	1,527	3,43	2,160	5,99
0,8511	1,39	1,664	3,93	2,278	6,50
1,047	1,89	1,805	4,44	2,387	6,93
1,224	2,40	1,934	4,95	2,962	

A sugerat de asemenea ca b_0 să fie evaluat ajustînd minimul curbei $\eta/\eta_0 V$ ca funcţie de y. Valorile covolumului b_0 astfel obţinute sînt de acelaşi ordin de mărime cu cele obţinute din coeficienţii de viscozitate ai gazelor diluate pentru modelul sferelor rigide.

Enskog a arătat că în urma acestor sugestii, ecuaţiile (XXI, 3—6) pot fi aplicate la gaze reale, în general. Tabloul XXI—2 care se referă la viscozitatea acidului carbonic ilustrează valabilitatea extinderii teoriei viscozităţii sferelor rigide: concordanţa dintre valorile experimentale şi cele teoretice este deosebit de bună.

TABLOUL XXI—2

Viscozitatea gazului CO_2 *la 40,3°C, în funcţie de presiune* [1]

P, atm	ρ, g · cm^{-1}	$\left(\frac{1}{\rho}\right)_{\text{exper.}} \times 10^7$, cm^2 · s^{-1}	$\eta \times 10^7$, g · cm^{-1} · s^{-1} exper.	calc.
45,3	0,100	18 000	1 800	1 910
64,3	0,170	11 500	1 960	1 990
82,7	0,310	7 840	2 430	2 400
89,2	0,450	7 020	3 160	3 150
94,9	0,590	7 220	4 260	4 270
101,6	0,660	7 560	4 990	4 980
114,6	0,730	7 950	5 800	5 780

4. DESPRE GENERALIZAREA ECUAŢIEI LUI BOLTZMANN

Pentru a lega fenomenele de transport din gazele reale de dinamica moleculelor în spaţiul μ, ar fi necesară generalizarea ecuaţiei lui Boltzmann, pentru densităţi mai mari ale fluidului. Variaţia funcţiei f cu timpul ar urma să includă efectele ciocnirilor triple şi ale ciocnirilor de ordin superior.

[1] D. Enskog, *Kungliga Svenska Vetenskaps-akademiens*, Handlungar, 63, nr. 4 (1922).

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

În acest scop, pentru generalizarea ecuației lui Boltzmann, s-ar putea pleca de la ecuația lui Liouville — ecuație de bază în mecanica statistică. Din dezvoltarea obținută în raport cu densitatea, prima aproximație ar reprezenta ecuația lui Boltzmann, un termen corectiv ar cuprinde efectul ciocnirilor triple, iar alți termeni ar corespunde ciocnirilor multiple.

Prima încercare în vederea înfăptuirii acestui program este datorată lui Bogoliubov. De aceea, în locul soluțiilor ecuației lui Liouville, se dovedește mai avantajos să se caute soluțiile ecuației lui Bogoliubov-Born-Green-Kirkwood-Yvon (BBGKY) dată de expresia (XIV, 3—1)

$$\left\{\frac{\partial}{\partial t}+\sum_{i=1}^{n}\left[\frac{\boldsymbol{p}_i}{m}\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{r}_i}+\left(\boldsymbol{X}_i+\sum_{j\neq i}^{n}\boldsymbol{F}_{ij}\right)\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{p}_i}\right]\right\} f^{(n)}(\boldsymbol{r}_1 \ldots \boldsymbol{r}_n, \boldsymbol{p}_1, \ldots, \boldsymbol{p}_n, t)= \tag{XIV, 3—1}$$

$$= -\sum_{i=1}^{n}\iint \boldsymbol{F}_{i,n+1}\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{p}_i} f^{(n+1)}(\boldsymbol{r}_{n+1} \ldots \boldsymbol{r}_N, \boldsymbol{p}_{n+1} \ldots \boldsymbol{p}_N, t)\, \mathrm{d}\boldsymbol{r}_{n+1} \ldots \mathrm{d}\boldsymbol{r}_N, \mathrm{d}\boldsymbol{p}_{n+1} \ldots \mathrm{d}\boldsymbol{p}_N,$$

în care diferitele mărimi au semnificările cunoscute. Ca și în mecanica statistică de echilibru, este convenabil să se considere un sistem infinit în care $N \to \infty$, $V \to \infty$ dar $N/V = \rho$ (număr de densitate fixat). În acest caz expresia precedentă reprezintă un set cu un număr infinit de ecuații cuplate, așa-numita ierarhie BBGKY.

O importanță deosebită prezintă cazul $n = 1$:

$$\left(\frac{\partial}{\partial t}+\frac{\boldsymbol{p}_1}{m}\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{r}_1}+\boldsymbol{X}_1\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{p}_1}\right) f^{(1)}(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{p}_1, t) = \tag{XIV, 3—2}$$

$$= -\iint \boldsymbol{F}_{1,2}\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{p}_1} f^{(2)}(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2, \boldsymbol{p}_1, \boldsymbol{p}_2, t)\, \mathrm{d}\boldsymbol{r}_2\, \mathrm{d}\boldsymbol{p}_2.$$

În evoluția unui sistem spre echilibru, Bogoliubov deosebește 3 stadi caracterizate prin timpi de relaxare de durate foarte diferite:

a) *Stadiul inițial* care precede ciocnirea unei molecule considerate. Durata acestui stadiu satisface condiția $0 < t < t_c$, în care t_c este durata ciocnirii. Pentru descrierea gazului, sînt necesare acum toate funcțiile de distribuție $f^{(1)}, f^{(2)}, f^{(3)} \ldots$

b) *Stadiul cinetic*, care decurge într-un timp dat de inegalitatea $t_c \ll t \ll t_{l.p.}$ în care $t_{l.p.}$ reprezintă durata medie care separă două ciocniri consecutive. În acest stadiu, sistemul poate fi descris cu ajutorul singurei funcții de distribuție $f^{(1)}(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{p}, t)$. În adevăr, se poate arăta că pentru $t \gg t_c$, evoluția gazului este determinată de $f^{(1)}(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{p})$ care variază încet comparativ cu cantitățile caracterizate de funcțiile $f^{(2)}, f^{(3)}, \ldots$ în intervalul de timp t_c. Funcția $f^{(2)}(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{p}, t)$ se comportă ca o *constantă a mișcării* iar funcțiile $f^{(2)}, f^{(3)}, \ldots$ devin dependente de $f^{(1)}$.

c) *Stadiul hidrodinamic* în care $t_{l.p} \ll t \ll t_{\text{macro}}$. Intervalul t_{macro} corespunde unei durate macrofizice. Sistemul poate fi descris prin cantitățile hidrodinamice $\rho(\boldsymbol{r}, t)$, $\boldsymbol{v}(\boldsymbol{r}, t)$ și $T(\boldsymbol{r}, t)$.

Pe baza acestei scheme a evoluției unui gaz spre echilibru și admițînd că în stadiul cinetic $f^{(2)}, f^{(3)}, \ldots$ depind de $f^{(1)}$ se poate deduce o ecuație mai generală a lui Boltzmann[1]:

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \boldsymbol{v}_1 \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{r}_1}\right) f(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{v}_1, t) = \mathrm{J}(ff) + \mathrm{J}_1(ff) + \mathrm{K}(fff), \qquad \text{(XXI,4—1)}$$

unde $f(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{v}_1, t) = \rho f^{(1)}(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{p}_1, t)$. Primul termen din dreapta egalității corespunde ecuației curente a lui Boltzmann. Operatorul $\mathrm{J}_1(ff)$ reprezintă contribuțiile la $\partial f/\partial t$ datorate diferențelor de poziție dintre două molecule care se ciocnesc, adică datorată neomogenităților spațiale. Operatorul K ține seamă de contribuția datorată ciocnirilor triple. Cei doi termeni corectivi $\mathrm{J}_1(ff)$ și $\mathrm{K}(fff)$ au expresii complicate, pe care nu este cazul să le redăm[2].

Pentru coeficientul de viscozitate η și de conductibilitate termică λ se obțin expresii care depind de densitatea ρ și de temperatura T:

$$\eta(\rho T) = \eta_0(T) + \rho\, \eta_1(T), \qquad \text{(XXI,4—2)}$$

$$\lambda(\rho T) = \lambda_0(T) + \rho\, \lambda_1(T). \qquad \text{(XXI,4—3)}$$

Introducînd corecții pentru ciocniri multiple (cuadruple, quintuple, ...) se obține o ecuație generalizată a lui Boltzmann, din care decurg expresii pentru mărimile de transport în funcție de densități:

$$\eta = \eta_0 + \rho\eta_1 + \rho^2\eta_2 + \ldots, \qquad \text{(XXI,4—4)}$$

$$\lambda = \lambda_0 + \rho\lambda_1 + \rho^2\lambda_2 + \ldots. \qquad \text{(XXI,4—5)}$$

Începînd însă de la η_2, λ_2 înainte, termenii η_i, λ_i iau valori infinite; dezvoltările deduse sînt divergente. Pentru a obține numai contribuții convergente, coeficienții de transport ar trebui să fie dați de dezvoltările:

$$\eta(\rho T) = \eta_0(T) + \rho\eta_1(T) + \rho^2 \ln \rho\eta_2'(T) + \rho^2\eta''(T) + \ldots, \qquad \text{(XXI,4—6)}$$

$$\lambda(\rho T) = \lambda_0(T) + \rho\lambda_1(T) + \rho^2 \ln \rho\lambda_2'(T) + \rho^2\lambda''(T) + \ldots \qquad \text{(XXI,4—7)}$$

care conțin termenii dependenți logaritmic de densitate.

Dependența logaritmică de densitate rezultă, de asemenea, corectînd, pentru ciocniri multiple, variația cu densitatea a liberului parcurs mijlociu, l, din ecuația (II, 2—34), dedusă din teoria cinetică a gazelor perfecte. Pentru aceasta să observăm că la baza deducerii ecuației (II, 2—34) stau două premise esențiale:

---

[1] Pentru desfășurarea calculelor, deosebit de complicate și de laborioase: H. J. Hanley, „Transport Phenomena in Fluids", New York, London, 1969, p. 157. Capitolul întocmit de E.G.D. Cohen.

[2] H. J. M. Hanley, op. cit., p. 174—175.

a) între moleculele gazului au loc numai ciocniri binare,

b) două molecule nu se ciocnesc decît odată : nu au loc ciocniri cu repetiţie.

Să examinăm modificarea ecuaţiei liberului parcurs mediu (II, 2—34) datorată ciocnirilor multiple şi reciocnirilor.

Numărul ciocnirilor triple, cuadruple, ... la care participă o moleculă fiind proporţional cu n^2, n^3, ..., este de aşteptat ca l din (II, 2—34) să depindă de n, potrivit relaţiei :

$$l^{(1)} = \frac{1}{\sqrt{2}\,\pi\,\sigma^2\,n\,(1 + \alpha_1 n + \alpha_2 n^2 + \ldots)} = l\left(1 + \sum_{l=1}^{\infty} \alpha_l^{(1)} n^l\right), \quad \text{(XXI, 4—8)}$$

în care $\alpha_1^{(1)}$, $\alpha_2^{(1)}$..., sînt coeficienţii dezvoltării. Corecţia pentru ciocnirile multiple duce deci la o serie de puteri în n (adică în ρ, corespunzător notaţiei de mai înainte) şi la o dezvoltare virială, comparabilă cu cea din (XXI, 4—6) şi (XXI, 4—7), a coeficienţilor η şi λ din ecuaţiile (III, 6—3) şi (III, 7—7).

Pentru evaluarea corecţiei datorată reciocnirilor şi pentru deducerea dependenţei logaritmice de n a liberului parcurs mediu l, să considerăm 4 molecule 1, 2, 3, 4 în mişcare. Are loc o reciocnire dacă, spre exemplu, după o ciocnire iniţială binară (să zicem între moleculele 1, 2) molecula 2 se ciocneşte cu 4 şi 1 cu 3, în aşa fel ca 1 şi 2 să se ciocnească din nou la distanţa l_1 de unde a avut loc prima ciocnire binară. Pentru a calcula corecţia care trebuie adusă distanţei l, datorată acestor 4 ciocniri binare succesive, vom calcula dependenţa de densitate a numărului $N(l_1)\,dl_1$ a căror secvenţe de 4 ciocniri pentru care a doua ciocnire 1, 2 să aibă loc la distanţa cuprinsă între l_1 şi $l_1 + dl_1$, după prima ciocnire binară 1, 2. Pentru ca o asemenea secvenţă să aibă loc, trebuie ca — pentru fazele fixate ale moleculei 4 — direcţia vitezei moleculei 1, după ciocnirea 1, 3,

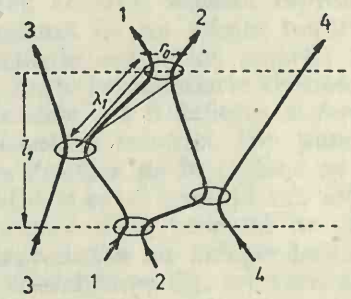


Fig. XXI—6. — Pentru corecţia liberului parcurs, datorită reciocnirilor.

să se afle în interiorul unghiului solid $\sim \sigma^2/\lambda_1^2$: fig. XXI—6. Deoarece ciocnirea 2—4 are loc undeva între 0 şi l_1, numărul $N(l_1)\,dl_1$, pentru l suficient de mare (adică $l_1 \gg \sigma$), devine :

$$N(l_1)\,dl_1 \sim n^3 \left(\frac{\sigma}{l_1}\right)^2 \left(\frac{l_1}{\sigma}\right) dl_1, \quad \text{(XXI, 4—9)}$$

unde s-a pus $l_1 \sim \lambda_1$. Cum l_1 poate fi, cel mult, un multiplu redus de l, dependența de densitate a numărului ciocnirilor de felul celor schițate în figura XXI—6 este dată de expresia:

$$\int_{\alpha l} N(l_1)\,\mathrm{d}l_1 \sim n^3\sigma\int_{l_1}^{l}\frac{\mathrm{d}l_1}{l_1} \sim n^3 \ln n, \qquad \text{(XXI, 4—10)}$$

în care α este un număr de ordinul unitate, iar limita inferioară de integrare nu interesează.

Din aceste considerații rezultă că o reciocnire implicată de numai 3 molecule ar conduce la o corecție $\sim n^2 \ln n$ și deci ecuația (XXI, 4—8) devine:

$$l^{(2)} = \frac{1}{\sqrt{2}\pi\,\sigma^2 n(1 + \alpha_1' n + \alpha_2' n^2 \ln n + \alpha''^2 n^2 + \ldots)} = \qquad \text{(XXI, 4—11)}$$

$$= l\left[1 + \sum_{k=1}^{\infty}\sum_{l=1}^{\infty}\alpha_{kl}^{(2)} n^k (\ln n)^l\right].$$

Această dezvoltare în serie dublă de puteri a liberului parcurs l, în raport cu n conduce, cum ușor se poate vedea, la dependența de densitate a coeficienților η și λ, dată de o dublă serie în n și $\ln n$.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Secțiunea a IV-a

STAREA SOLIDĂ

Capitolul XXII

Solide perfecte

1. GENERALITĂȚI

Starea solidă se caracterizează printr-un înalt grad de ordonare a materiei. După caracterul acestei ordonări se disting: solide amorfe și solide cristaline.

Solidele amorfe se caracterizează prin izotropia însușirilor fizice și lipsa unor temperaturi constante de topire. Din punctul de vedere al repartiției corpusculelor în structură, corpurile amorfe prezintă așa-numita *ordine locală*. Aceasta constă în dispunerea ordonată a corpusculelor în jurul unei corpuscule date pînă la o distanță de cîteva diametre moleculare.

Solidele cristaline se topesc la temperatură constantă și prezintă însușiri vectoriale ce se manifestă prin anizotropia proprietăților fizice. În solidele cristaline se realizează un grad mai avansat de ordonare, caracterizat prin ordinea la distanță definită ca repetarea ordinii locale în toată masa corpului. Marea majoritate a corpurilor solide sînt cristaline, reprezentînd ansambluri de corpuscule (atomi, ioni, molecule) grupate în rețele. Din punct de vedere termodinamic, starea cristalină reprezintă o stare stabilă de echilibru, caracterizată printr-un minim absolut al energiei libere. Cît privește starea amorfă, aceasta reprezintă o stare metastabilă de echilibru, caracterizată de un minim relativ al energiei libere [1]. Avînd în vedere proprietățile corpurilor amorfe, unii cercetători consideră că acestea sînt în realitate lichide foarte vîscoase subrăcite [2]. Potrivit celor înainte arătate, cristalele pot fi definite ca *forme de dispunere ordonată, periodic tridimensională a materiei*. Din punct de vedere macroscopic, acestea sînt poliedre limitate de fețe plane ce se intersectează după anumite unghiuri. Cristalele ce se prezintă sub astfel de forme, monocristalele, pot fi obținute numai dacă procesul de cristalizare se conduce astfel încît să permită dezvoltarea lor independentă. Fără a se lua precauții speciale, mai ales la cristalizarea din topituri, creșterea diferitelor cristale interferă, conducînd la conglomerate policristaline formate din unități cristaline denumite *cristalite*. Cristalitele reprezintă de fapt cristale ce nu au forme geometrice regulate întrucît procesul de creștere a fost întrerupt de creșterea cristalelor vecine. Forma generală a cristalitelor, dimensiunile lor, precum și modul lor de îmbinare, constituie

---

[1] V. Sergiescu, „Introducere în fizica solidului", București, 1956, p. 45.
[2] J. D. Starinkewitsch, G. Tammann, *Z. phys. Chem.*, 85, 573 (1913).

așa-numita textură cristalină a substanțelor [1]. Cristalele în care corpusculele nodale au valori minime ale energiei potențiale poartă numele de *cristale perfecte* sau *cristale ideale.*

Un instrument deosebit de eficace pentru cercetarea cristalelor din punct de vedere experimental, s-a dovedit analiza structurală roentgenografică, bazată pe difracția razelor X. Informații referitoare la structura cristalină au putut fi de asemenea obținute cu ajutorul tehnicilor bazate pe difracția electronilor (electronografia) și neutronilor (neutronografia). Principiile care stau la baza acestor metode, precum și unele exemple de aplicare ale lor, au fost prezentate în volumul I, 2 al acestei lucrări [2]. Rezultatele obținute în studiul cristalelor cu ajutorul acestor procedee de investigație, cumulate cu alte date experimentale, au permis clasificarea rețelelor cristaline în următoarele patru tipuri limită:

Rețele moleculare sau *rețele van der Waals.* Acestea sînt reprezentate prin cristale în nodurile cărora se găsesc moleculele monoatomice ale gazelor rare, unele molecule biatomice ca H_2, O_2, HCl sau molecule organice. Date fiind configurațiile electronice stabile ale corpusculelor nodale, legăturile dintre acestea sînt mijlocite doar de slabe interacții tip van der Waals. Temperaturile de topire relativ coborîte ale cristalelor moleculare (tabloul XXII—1) oglindesc valorile reduse ale energiilor de legătură dintre corpuscule. Întrucît în nodurile rețelelor moleculare se găsesc corpuscule cu configurații electronice stabile, densitatea electronică din spațiul dintre noduri trebuie să aibă valori disparente. Această concluzie este confirmată de rezultatele analizei roentgenostructurale.

TABLOUL XXII—1

Temperaturile de topire ale unor cristale moleculare [3]

Corpuscula nodală	Temperatura de topire, °K
Ar	87
Kr	120
Xe	165
H_2	20
Cl_2	239
CH_4	112

Rețele ionice. Numeroși compuși chimici formează cristale ionice. În nodurile rețelei alternează ioni de semn opus, interacția dintre aceștia fiind preponderent electrostatică. Forțele culombiene dintre ioni determină valori mari ale energiei de legătură. Cristalele ionice prezintă deci o pronunțată stabilitate, manifestată, printre altele, prin valorile ridicate ale temperaturilor de topire. Cum ionii realizează configurații electronice stabile, cu simetrie sferică, corespunzătoare gazelor inerte, urmează că și în cazul rețelelor ionice densitatea electronică atinge valori egale cu zero în spațiile dintre noduri. Lipsa unor sarcini electronice delocalizate conferă cristalelor ionice însușiri de izolatori. Dintre substanțele ale căror cristale reprezintă rețele ionice tipice menționăm clorura de sodiu (rețea cubică cu fețe centrate) și clorura de cesiu (rețea cubică centrată intern). Compușii ionici mai pot cristaliza în rețele de tipul sulfurii de zinc cubice (blenda de zinc) sau sulfurii de zinc hexagonale (würțita).

Rețele covalente. În nodurile acestor rețele se găsesc atomi între care se exercită forțe de schimb. Legăturile chimice ce se stabilesc între atomi sînt covalente, fiind mijlocite de perechi de electroni. Densitatea electronică are deci valori diferite de zero în spațiul dintre noduri. Proprietățile acestor rețele sînt determinate de structura lor. Într-adevăr, cristalele

[1] Erdey-Gruz Tibor, Schay Geza, „Chimie fizică teoretică", I, București, 1957, p.567.
[2] Vol. I, 2, Secțiunea I.
[3] Ch. A. Wert, R. M. Thomson, „Fizika tverdogo tela", Moskva, 1966, p. 264.

covalente sînt relativ stabile din punct de vedere termic și rezistente din punct de vedere mecanic. Dintre cristalele ale căror rețele sînt tipic covalente menționăm : carbonul (rețeaua diamantului), siliciul și germaniul. Însușirile electrice ale unora din aceste cristale vor putea fi înțelese după prezentarea, în paragrafele următoare, a unor elemente de teorie electronică a stării solide.

Rețele metalice. Aceste rețele cristaline sînt caracteristice metalelor și combinațiilor intermetalice. Dintre proprietățile generale ale cristalelor metalice menționăm : conductibilitatea electrică și conductibilitatea termică care au valorile cele mai ridicate în raport cu alte solide, luciul metalic, stabilitatea mecanică și stabilitatea termică. Aceste însușiri ale metalelor se datoresc electronilor de valență ce prezintă un mare grad de delocalizare, alcătuind așa-numitul *gaz electronic* care se deplasează în cîmpul ionilor pozitivi din nodurile rețelei. Proprietățile rețelelor metalice urmează a fi de asemenea reluate în lumina unor considerații teoretice ulterioare.

Se pune acum o întrebare : de ce anumite corpuscule interacționează în condițiile date, astfel încît rezultatul acestei interacții să fie un corp solid ? În particular, de ce o aglomerare de atomi metalici se condensează, conducînd la rețeaua metalică corespunzătoare ? Un răspuns parțial la aceste întrebări poate fi dat considerînd variația energiei ce însoțește formarea rețelei din corpuscule nodale separate la distanță infinită, sau variația de energie necesară separării corpusculelor nodale la infinit. Vom defini *energia de rețea*, ca *energia pro mol necesară separării la infinit a corpusculelor din nodurile reticulare*. În unele lucrări, energia de rețea este denumită energie de coeziune [1]. În cele ce urmează, se va evalua această mărime pentru diferitele tipuri de rețele și rezultatele calculelor vor fi confruntate cu datele experimentale.

2. ENERGIA DE REȚEA A CRISTALELOR MOLECULARE

Dintre rețelele moleculare, vom considera pe cele cu simetria maximă, corespunzătoare aranjărilor celor mai compacte ale corpusculelor nodale. Vom calcula energia de rețea pentru cristale cubice cu fețe centrate care reprezintă formele de cristalizare ale gazelor rare și ale unor molecule simetrice ca, de exemplu, molecule cu formula generală CR_4 ($R = H$, Cl, CH_3) ; vom prezenta, de asemenea, un calcul al energiei de rețea și pentru cristalele hexagonale compacte (rețeaua hidrogenului molecular). În ambele tipuri de rețele ce urmează a fi considerate, se realizează o cifră de coordinație maximă, fiecare corpuscul fiind înconjurată de alte douăsprezece corpuscule în imediata sa vecinătate.

În figura XXII—1 se redau primele trei distanțe r_1, r_2, r_3, dintre corpusculele unei rețele cubice cu fețe centrate. Pe baza unor considerații geometrice simple, se poate observa cu ușurință că :

$$r_1 = \sqrt{1}\, r_1 ; r_2 = \sqrt{2}\, r_1 ; r_3 = \sqrt{3}\, r_1 ; \ldots ; r_n = \sqrt{n}\, r_1. \quad \text{(XXII, 2—1)}$$

[1] G. S. Jdanov, „Fizika tverdogo tela", Moskva, 1961, p. 196.

Pentru calculul energiei de rețea, vom presupune că energia potențială de interacție dintre două corpuscule separate prin distanța r_1, φ_{12}, este de forma Lennard-Jones, adică:

$$\varphi_{12} = \frac{A}{r^m} - \frac{B}{r^n}.$$

Corpusculele nodale se dispun în rețea astfel încît în jurul unei corpuscule date se găsesc z_1 corpuscule la distanța r_1, z_2 corpuscule la

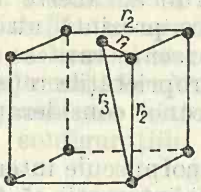


Fig. XXII—1.— Primele trei distanțe r_1, r_2 r_3, dintre corpuscule într-o rețea cubică cu fețe centrate.

distanța r_2, z_3 corpuscule la distanța r_3 etc. Energia de interacție dintre corpuscula inițială și celelalte corpuscule din rețea, $\varphi_{1\infty}$, va fi dată de relația evidentă:

$$\varphi_{1\infty} = \sum_i z_i \frac{A}{r_i^m} - \sum_i z_i \frac{B}{r_i^n}. \qquad \text{(XXII, 2—2)}$$

Energia totală de interacție pro mol, φ, se obține din expresia precedentă prin înmulțire cu $\frac{N}{2}$.

$$\varphi = \frac{N}{2}\left(\sum_i z_i \frac{A}{r_i^m} - \sum_i z_i \frac{B}{r_i^n}\right). \qquad \text{(XXII, 2—3)}$$

Energia φ poate fi considerată ca energia pro mol care se degajă la formarea rețelei din corpuscule nodale, separate inițial la infinit. Potrivit definiției energiei de rețea,

$$\varphi = -E_r, \qquad \text{(XXII, 2—4)}$$

E_r fiind notația pe care o vom adopta pentru energia de rețea. Din relațiile (XXII, 2—3) și (XXII, 2—4), rezultă:

$$E_r = \frac{N}{2}\left(\sum_i z_i \frac{B}{r_i^n} - \sum_i z_i \frac{A}{r_i^m}\right). \qquad \text{(XXII, 2—5)}$$

În rețeaua cubică cu fețe centrate, în jurul unei corpuscule date se găsesc alte 12 corpuscule la distanța r_1, 6 corpuscule la distanța r_2, 24 corpuscule la distanța r_3 etc. Avînd în vedere relațiile (XXII, 2—1), suma $\sum_i z_i \frac{B}{r_i^n}$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

poate fi pusă sub forma:

$$\sum_i z_i \frac{B}{r_i^n} = B\left[\frac{12}{(r_1\sqrt{1})^n} + \frac{6}{(r_1\sqrt{2})^n} + \frac{24}{(r_1\sqrt{3})^n} + \frac{12}{(r_1\sqrt{4})^n} + \dots\right] = \tag{XXII, 2—6}$$

$$= \frac{B}{r_1^n}\left[12 + \frac{6}{(\sqrt{2})^n} + \frac{24}{(\sqrt{3})^n} + \dots\right].$$

Introducînd notația:

$$C_n = \left[12 + \frac{6}{(\sqrt{2})^n} + \frac{24}{(\sqrt{3})^3} + \dots\right], \tag{XXII, 2—7}$$

expresia (XXII, 2—6) devine:

$$\sum_i z_i \frac{B}{r_i^n} = \frac{C_n B}{r_1^n}. \tag{XXII, 2— 8}$$

Constantele C_n au fost calculate pentru diferite valori ale exponentului n Rezultatele sînt redate în tabloul XXII—2.

TABLOUL XXII—2

Sumele C_n pentru diferite valori ale exponentului n[1]

n	6	8	10	12	14	∞
C_n	14,454	12,802	12,311	12,131	12,059	12,000

Seriile (XXII, 2—7) sînt deci rapid convergente, convergența fiind cu atît mai pronunțată cu cît exponentul n are valori mai mari.

În cazul unei interacții Lennard-Jones pentru care $n = 6$ și $m = 12$,

$$\sum_i z_i \frac{B}{r_i^n} = \frac{14,454}{r_1^6} B \tag{XXII, 2—9}$$

și

$$\sum_i z_i \frac{A}{r_i^m} = \frac{12,131}{r_1^{12}} A. \tag{XXII, 2—10}$$

Ținînd seama de relațiile (XXII, 2—9) și (XXII, 2—10), expresia (XXII, 2—5) a energiei de rețea devine:

$$E_r = \frac{N}{2}\left(\frac{14,454}{r_1^6} B - \frac{12,131}{r_1^{12}} A\right). \tag{XXII, 2—11}$$

[1] A. Eucken, „Lehrbuch der Chemischen Physik", II, Leipzig, 1949, p. 535.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Pentru împachetarea hexagonală compactă se obține o expresie similară a energiei de rețea, avînd forma generală:

$$E_r = \frac{N}{2}\left(\frac{C_n B}{r_1^n} - \frac{C_m A}{r_1^m}\right), \qquad \text{(XXII, 2—12)}$$

în care $C_6 = 14{,}455$ și $C_{12} = 12{,}132$.

În scopul determinării constantelor A și B din expresia generală a energiei de rețea (XXII, 2—12), vom ține seama că distanța $r = r_1$ corespunde unui extremum al energiei de interacție dintre corpusculele nodale, fiind o distanță de stabilitate maximă, așa încît,

$$\left(\frac{dE}{dr}\right)_{r=r_1} = 0, \qquad \text{(XXII, 2—13)}$$

în care E reprezintă energia unei rețele ce constă dintr-un aranjament compact de corpuscule, distanța curentă dintre vecinii cei mai apropiați fiind egală cu r.

$$E = \frac{N}{2}\left(\frac{C_n B}{r^n} - \frac{C_m A}{r^m}\right). \qquad \text{(XXII, 2—14)}$$

Aplicarea condiției (XXII, 2—13) conduce la următoarea relație dintre constantele A și B:

$$\frac{mC_m A}{r_1^{m+1}} = \frac{nC_n B}{r_1^{n+1}}, \qquad \text{(XXII, 2—15)}$$

de unde,

$$A = \frac{n}{m}\,\frac{C_n}{C_m}\,B\; r_1^{m-n}. \qquad \text{(XXII, 2—16)}$$

Introducînd acest rezultat în relația (XXII, 2—12), se obține:

$$E_r = \frac{N}{2}\left(\frac{C_n}{r_1^n}\,B - \frac{n}{m}\,\frac{C_n B}{r_1^n}\right) = \frac{N}{2}\,\frac{C_n B}{r_1^n}\left(1 - \frac{n}{m}\right). \qquad \text{(XXII, 2—17)}$$

Pentru $n = 6$ și $m = 12$,

$$E_r = \frac{N}{4}\,\frac{C_6 B}{r_1^6}. \qquad \text{(XXII, 2—18)}$$

Pentru valorificarea acestei formule sînt necesare valorile distanței r_1 și constantei B. Distanța r_1 se dovedește a avea valori apropiate de diametrul molecular σ în fază gazoasă. Într-adevăr, considerînd că energia

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

potențială de interacție dintre două corpuscule în fază gazoasă are forma generală φ_{12} de la care s-a pornit în calculul energiei de rețea, rezultă:

$$\left(\frac{d\varphi_{12}}{dr}\right)_{r=\sigma} = 0,$$

așa încît:

$$\frac{A}{B} = \frac{n}{m}\sigma^{m-n}. \qquad \text{(XXII, 2—19)}$$

Introducînd acest rezultat în (XXII, 2—15), se obține:

$$r_1^{m-n} = \frac{C_m}{C_n}\sigma^{m-n}. \qquad \text{(XXII, 2—20)}$$

Pentru $n = 6$ și $m = 12$, din (XXII, 2—20) se găsește:

$$r_1 = \left(\frac{C_{12}}{C_6}\right)^{1/6}\sigma. \qquad \text{(XXII, 2—21)}$$

În cazul argonului, $\sigma = 3{,}85$ Å, iar distanța r_1, calculată cu ajutorul formulei (XXII, 2—21), are valoarea 3,72 Å. Constanta B poate fi determinată în modul arătat în § XVI, 5. Pentru argon, $B = 1{,}03 \cdot 10^{-58}$ erg.cm^6. Ținînd seama de aceste rezultate, pe baza formulei (XXII, 2—18), se obține: $E_r = 2042$ cal/mol [1]. O proprietate a rețelelor van der Waals comparabilă cu energia de rețea avînd valori apropiate, este căldura de sublimare L. Pentru argon, $L = 2\,030$ cal/mol [2], în acord satisfăcător cu valoarea calculată a energiei de rețea.

3. ENERGIA DE REȚEA A CRISTALELOR IONICE

Pentru a prezenta o schiță de calcul a energiei de rețea a compușilor ionici, să considerăm o rețea tipică și anume, rețeaua clorurii de sodiu a cărei celulă elementară este prezentată în figura XXII—2. Fie r_1, distanța dintre cei doi ioni imediat vecini, de sarcini unitare și de semn contrar, reprezentați prin cercurile albe și negre. Să ne fixăm asupra ionului din centrul celulei elementare. Acesta este înconjurat de șase ioni avînd semn opus la distanța $r_1\sqrt{1}$, 12 ioni de același semn la distanța $r_1\sqrt{2}$, 8 ioni de semn opus la distanța $r_1\sqrt{3}$ etc. Energia potențială electrostatică de interacție dintre ionul central și ceilalți ioni din rețea,

---

[1] Max Born, Kun Huang, „Dinamiceskaia teoria cristaliceskih reșetok", Moskva, 1958, p. 35.

[2] G. S. Jdanov, op. cit., p. 199.

$\varphi_{1\infty}^{el}$, poate fi exprimată cu ajutorul relației:

$$\varphi_{1\infty}^{el} = -e^2\left(\frac{6}{r_1\sqrt{1}} - \frac{12}{r_1\sqrt{2}} + \frac{8}{r_1\sqrt{3}} + \dots\right) \qquad \text{(XXII, 3—1)}$$

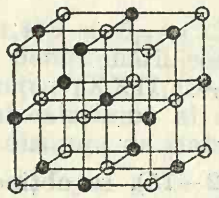


Fig. XXII—2. — Celula elementară a rețelei clorurii de sodiu.

sau

$$\varphi_{1\infty}^{el} = -\frac{e^2}{r_1}\left(\frac{6}{\sqrt{1}} - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} + \dots\right). \qquad \text{(XXII, 3—2)}$$

Seria din paranteză ce figurează în relația (XXII, 3—2) este convergentă, iar suma acesteia poartă numele de *constanta lui Madelung*, după numele celui care a calculat-o pentru prima oară [1]. Relația (XXII, 3—2) poate fi deci pusă sub forma:

$$\varphi_{1\infty}^{el} = -\frac{e^2}{r_1}\alpha, \qquad \text{(XXII, 3—3)}$$

în care prin α s-a notat constanta lui Madelung. Ulterior, au fost elaborate și alte metode de calcul ale acestei constante, metode pe care cititorii interesați le pot găsi în literatura de specialitate [2,3]. Energia de interacție electrostatică pro mol de compus ionic, φ^{el}, se obține din expresia precedentă prin înmulțire cu $2N$ și prin împărțirea rezultatului cu doi, pentru a nu socoti fiecare ion de două ori:

$$\varphi^{el} = -\frac{Ne^2}{r_1}\alpha. \qquad \text{(XXII, 3—4)}$$

Pentru a obține energia totală de interacție, φ, vom ține seama și de repulsia dintre păturile electronice interne ale ionilor cu ajutorul unui termen de forma $\frac{\lambda}{r_1^n}$, pe care îl vom adăuga la energia de interacție electrostatică:

$$\varphi = -\frac{Ne^2}{r_1}\alpha + \frac{\lambda}{r_1^m}, \qquad \text{(XXII, 3—5)}$$

---

[1] E. Madelung, *Phys. Z.*, **19**, 524 (1918).
[2] P. P. Ewald, *Ann., Phys.*, **64**, 253 (1921).
[3] H. M. Evjen, *Phys. Rev.*, **39**, 675 (1932).

BCU WS CENTRALA UNIVERSITY LIBRARY

Energia totală de interacție, E, corespunzătoare unei distanțe curente r dintre vecinii cei mai apropiați, are forma:

$$E = -\frac{Ne^2}{r}\alpha + \frac{\lambda}{r^m}. \qquad \text{(XXII, 3—6)}$$

Constanta λ poate fi determinată ținînd seama de faptul că distanța r_1 este o distanță de stabilitate maximă a rețelei, astfel încît:

$$\left(\frac{dE}{dr}\right)_{r=r_1} = 0. \qquad \text{(XXII, 3—7)}$$

Pe baza condiției (XXII, 3—7) și a relației (XXII, 3—6), se obține:

$$\lambda = \frac{Ne^2}{m}\alpha\, r_1^{m-1}. \qquad \text{(XXII, 3—8)}$$

Introducînd acest rezultat în relația (XXII, 3—5), rezultă:

$$\varphi = -\frac{Ne^2}{r_1}\alpha\left(1 - \frac{1}{m}\right). \qquad \text{(XXII, 3—9)}$$

Cum energia de interacție φ poate fi considerată ca energia ce se degajă la formarea rețelei din ioni gazoși separați la distanță infinită, rezultă că $\varphi = -E_r$, sau, ținînd seama de relația (XXII, 3—9),

$$E_r = \frac{Ne^2}{r_1}\alpha\left(1 - \frac{1}{m}\right). \qquad \text{(XXII, 3—10)}$$

Pentru rețele ionice în nodurile cărora alternează ioni de semn opus avînd sarcinile z_+e și z_-e, energia de rețea este dată de relația evidentă:

$$E_r = \frac{N z_+ z_- e^2}{r_1}\alpha\left(1 - \frac{1}{m}\right), \qquad \text{(XXII, 3—11)}$$

care are un caracter general, fiind valabilă pentru toate tipurile de rețele ionice. Factorul de diferențiere dintre acestea este constituit de valoarea constantei lui Madelung, caracteristică fiecărui tip de rețea ionică. Cîteva valori ale acestei constante pentru diferite tipuri de rețele ionice au fost redate în tabloul XII—3 din primul volum al acestei lucrări[1]. Distanța de echilibru r_1 care figurează în relația (XXII, 3—11) poate fi obținută din datele analizei roentgenostructurale. În ce privește constanta m (exponentul de repulsie) din expresia (XXII, 3—11), aceasta poate fi obținută

[1] Vol. I, 1, p. 197.

BCU / CENTRALA UNIVERSITY LIBRARY

dacă se cunoaşte valoarea coeficientului de compresibilitate al combinaţiei ionice în fază solidă. Prin definiţie, coeficientul de compresibilitate χ reprezintă micşorarea relativă a volumului, corespunzătoare unei creşteri a presiunii egale cu unitatea.

$$\chi = -\frac{1}{V}\frac{dV}{dP}. \qquad \text{(XXII, 3—12)}$$

Ţinînd seama că, pentru fazele condensate, efectul termic ce însoţeşte comprimarea are valori mici în raport cu lucrul de comprimare, din principiul întîi al termodinamicii rezultă:

$$P\,dV = -\,dE \qquad \text{(XXII, 3—13)}$$

sau

$$P = -\frac{dE}{dV} \qquad \text{(XXII, 3—14)}$$

şi

$$\frac{dP}{dV} = -\frac{d^2E}{dV^2}. \qquad \text{(XXII, 3—15)}$$

Relaţia (XXII, 3—12) poate fi transcrisă în forma:

$$\frac{1}{\chi} = -V\frac{dP}{dV} \qquad \text{(XXII, 3—16)}$$

sau, ţinînd seama de (XXII, 3—15),

$$\frac{1}{\chi} = V\frac{d^2E}{dV^2}. \qquad \text{(XXII, 3—17)}$$

Din figura XXII—2 se observă că volumul celulei elementare a reţelei ionice de tipul clorurii de sodiu este egal cu $8\,r_1^3$. Se observă de asemenea că celula elementară conţine patru perechi de ioni avînd semn opus. Rezultă deci că volumul unui mol de compus ionic în stare solidă este egal cu $2Nr_1^3$. În general, pentru o distanţă variabilă r între ioni, volumul molar al combinaţiei ionice de tipul clorurii de sodiu, V, este dat de relaţia:

$$V = 2Nr^3. \qquad \text{(XXII, 3—18)}$$

Evident,

$$E = E(V) = E(r). \qquad \text{(XXII, 3—19)}$$

$$\frac{dE}{dV} = \frac{dE}{dr}\frac{dr}{dV}$$

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

și

$$\frac{d^2E}{dV^2} = \frac{d^2E}{dr^2}\left(\frac{dr}{dV}\right)^2 + \frac{dE}{dr}\frac{d^2r}{dV^2}. \qquad \text{(XXII, 3—20)}$$

Pe baza relației (XXII, 3—18), rezultă:

$$\frac{dr}{dV} = \frac{1}{6Nr^2}. \qquad \text{(XXII, 3—21)}$$

Ținînd seama de (XXII, 3—7), relația (XXII, 3—20) devine:

$$\left(\frac{d^2E}{dV^2}\right)_{r=r_1} = \left[\frac{d^2E}{dr^2}\left(\frac{dr}{dV}\right)^2\right]_{r=r_1}. \qquad \text{(XXII, 3—22)}$$

Avînd în vedere relația (XXII, 3—21),

$$\left(\frac{dr}{dV}\right)_{r=r_1} = \frac{1}{6Nr_1^2}. \qquad \text{(XXII, 3—23)}$$

Introducînd acest rezultat în relația (XXII, 3—22), se obține:

$$\left(\frac{d^2E}{dV^2}\right)_{r=r_1} = \frac{1}{36N^2r_1^4}\left(\frac{d^2E}{dr^2}\right)_{r=r_1}. \qquad \text{(XXII, 3—24)}$$

Relația (XXII, 3—17), cu $\left(\frac{d^2E}{dV^2}\right)_{r=r_1}$ dat de relația (XXII, 3—24) și $(V)_{r=r_1} = 2Nr_1^3$, se transcrie în forma:

$$\frac{1}{\chi} = \frac{2Nr_1^3}{36N^2r_1^4}\left(\frac{d^2E}{dr^2}\right)_{r=r_1} = \frac{1}{18Nr_1}\left(\frac{d^2E}{dr^2}\right)_{r=r_1}. \qquad \text{(XXII, 3—25)}$$

Prin derivare succesivă în raport cu distanța variabilă r, din (XXII, 3—6) se obțin expresiile:

$$\frac{dE}{dr} = \frac{Ne^2\alpha}{r^2} - \frac{m\lambda}{r^{m+1}} \qquad \text{(XXII, 3—26)}$$

și

$$\frac{d^2E}{dr^2} = -\frac{2Ne^2\alpha}{r^3} + \frac{m(m+1)}{r^{m+1}}\lambda. \qquad \text{(XXII, 3—27)}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Avînd în vedere semnificaţia constantei λ dată de (XXII, 3—8), pentru $r = r_1$, expresia precedentă devine:

$$\left(\frac{d^2E}{dr^2}\right)_{r=r_1} = \frac{Ne^2\alpha}{r_1^3}(m-1) \ . \qquad \text{(XXII, 3—28)}$$

Introducînd acest rezultat în (XXII, 3—25), se obţine:

$$\frac{1}{\chi} = \frac{e^2\alpha(m-1)}{18\, r_1^4}, \qquad \text{(XXII, 3—29)}$$

de unde:

$$m = \frac{18\, r_1^4}{e^2\alpha\chi} + 1. \qquad \text{(XXII, 3—30)}$$

Relaţia (XXII, 3—30) exprimă legătura căutată dintre exponentul de repulsie m şi coeficientul de compresibilitate χ. În cazul clorurii de sodiu, $\chi = 3{,}3 \cdot 10^{-12}$ cm$^2 \cdot$ din^{-1} [1]. Valoarea constantei de reţea a clorurii de sodiu este [2] $a = 5{,}58$ Å. Introducînd aceste date în formula (XXII, 3—30), ţinînd seama de faptul că $r_1 = \frac{a}{2}$, se obţine $m = 9{,}4$.

În tabloul XXII—3 (coloana a II-a), se redau valorile energiei de reţea pentru cîteva combinaţii ionice, calculate de Slater pe baza formulei (XXII, 3—11) şi a procedeului arătat pentru evaluarea exponentului de repulsie, m. În paralel se prezintă valorile energiei de reţea ce rezultă prin înlocuirea termenului de repulsie $\frac{\lambda}{r^m}$ cu un termen repulsiv de forma $Be^{-\frac{r}{\rho}}$, B şi ρ fiind constante [3] (coloana a III-a), precum şi rezultatele unui calcul mai riguros după Born, Mayer şi colaboratorii [2,4], în care se iau în considerare şi interacţii van der Waals (coloana a IV-a). În fine, în coloana a V-a se găsesc valorile experimentale ale energiei de reţea determinate pe baza ciclului Haber-Born [5]. Concordanţa între valorile calculate şi cele experimentale poate fi apreciată ca bună.

Energia de reţea, precum şi alte proprietăţi ale cristalelor ionice, au fost calculate de asemenea pe baza unor modele cuanto-mecanice elaborate de către Hylleraas [6] şi Lövdin [7]. Cel de-al doilea se bazează pe utilizarea funcţiilor de undă radiale ale ionilor liberi şi a aproximaţiei cîmpului selfconsistent cu luarea în considerare a interacţiei de schimb.

---

1) J. C. Slater, *Phys. Rev.*, 23, 488 (1924).
2) Ch. Kittel, „Vvedenie v fiziku tverdogo tela", Moskva, 1957, p. 62—63.
3) M. Born, Kun Huang, op. cit., p. 37.
4) M. Born, J. E. Mayer, *Z. Physik*, 75, 1 (1932).
J. E. Mayer, *J. Chem. Phys.*, 1, 270 (1933).
5) Vol. I, 1, p. 195.
6) E. A. Hylleraas, *Z. Physik.*, 63, 771 (1930).
7) P. O. Lövdin, Thesis Upsala, 1948; *Phil. Mag. Suppl.*, 5, 1 (1956).

TABLOUL XXII—3

Comparație între valorile calculate și experimentale ale energiei de rețea pentru unii compuși ionici

Compusul cristalin	Energia de rețea (kcal/mol)			
	calculată după Slater	calculată cu energie potențială repulsivă avînd forma $Be^{-\frac{r}{\rho}}$	calculată după Born, Mayer și colab.	experimentală
LiF	231	253,5	240,1	—
LiCl	189	196,3	199,2	198,1
LiBr	180	184,4	188,3	189,3
LiI	—	169,1	174,1	181,1
NaF	—	219,9	213,4	—
NaCl	178	182,0	183,1	182,8
NaBr	169	172,7	174,6	173,3
NaI	—	159,3	163,9	166,4
KF	182	193,0	189,7	—
KCl	164	165,7	165,4	164,4
KBr	157	158,3	159,3	156,2
KI	148	148,2	150,8	151,5
RbF	—	182,8	181,6	—
RbCl	—	159,1	160,7	160,5
RbBr	152	151,9	153,5	153,3
RbI	147	143,1	145,3	149,0
CsF	—	174,7	173,7	—
CsCl	—	149,6	152,2	155,1
CsBr	—	143,4	146,3	148,6
CsI	—	135,2	139,1	145,3

În tabloul XXII—4 se redau valorile energiei de rețea, constantei de rețea și coeficientului de compresibilitate calculate de Lövdin, precum și valorile experimentale ale acelorași mărimi pentru clorura de sodiu și clorura de potasiu[1]. Cu excepția valorilor coeficienților de compresibilitate, concordanța între cele două serii de valori poate fi apreciată ca foarte bună.

TABLOUL XXII—4

Valorile calculate de Lövdin și valorile experimentale ale energiei de rețea, constantei de rețea și coeficientului de compresibilitate pentru clorura de sodiu și clorura de potasiu

Proprietatea	NaCl		KCl	
	calculată	experimentală	calculată	experimentală
E_r (kcal/mol)	183,2	182,8	166,9	164,4
a (Å)	5,50	5,58	6,17	6,23
$\chi(10^{-12}\text{cm}^2/\text{din})$	4,6	3,3	6,0	4,8

În ce privește razele ionice, în volumul I,1 al acestei lucrări a fost prezentată o metodă elaborată de Lande pentru determinarea acestor constante fizico-chimice[2]. Bazat pe regula aditivității[2] și pe observația că refracția ionică este direct proporțională cu volumul ionic, Wasastjerna a propus o metodă pentru determinarea razelor ionice individuale[3].

[1] Ch. Kittel, op. cit., p. 63.
[2] Vol. I, 1, p. 198.
[3] J. A. Wasastjerna, *Soc. Sci. Fenn. Comm. Phys. Math.*, 38, 1 (1923).

Într-adevăr, datele de difracție a razelor X de către cristale permit să se obțină suma razelor ionice, iar măsurătorile de refracție conduc la raportul acestor raze. Pentru fiecare compus ionic se poate deci stabili un sistem de două ecuații în care cele două necunoscute sînt razele ionice. Rezolvarea acestui sistem conduce la valorile căutate ale acestor mărimi.

Ulterior, Goldschmidt [1], utilizînd drept punct de plecare valorile razelor ionilor de oxigen și fluor obținute de Wasastjerna ($r_{O^{2-}} = 1{,}32$ Å, $r_{F^-} = 1{,}33$ Å) și bazîndu-se pe regula aditivității, a calculat razele individuale pentru cîteva zeci de ioni.

O metodă semiempirică de evaluare a razelor ionice a fost propusă de Pauling [2]. Pentru prezentarea acesteia, să considerăm seria cristalelor de NaF, KCl, RbBr și CsI în care ionii au structuri izoelectronice cu gazele rare Ne, Ar, Kr și Xe, respectiv. Toți acești compuși cristalizează în rețele cubice cu fețe centrate de tipul clorurii de sodiu, valorile distanțelor interionice determinate experimental fiind respectiv 2,31, 3,14, 3,43 și 3,85 Å. Pauling pornește de la observația că într-o serie izoelectronică de ioni ca, de exemplu, seria N^{---}, O^{--}, F^-, Ne, Na^+, Mg^{++}, Al^{+++}, raza ionului r^1 este invers proporțională cu sarcina nucleară efectivă $\overset{*}{Z}$

$$r^1 = \frac{Q_n}{\overset{*}{Z}}, \qquad \text{(XXII, 3—31)}$$

în care Q_n este o constantă determinată de structura stratului electronic exterior al ionului, iar $\overset{*}{Z} = Z - S$, Z și S fiind respectiv sarcina nucleară reală și constanta de ecranare. Pauling a utilizat pentru constanta de ecranare valori calculate teoretic [3] și determinate din date de refracții[3] și spectre atomice de raze X[4]. Pentru seria prezentată de ioni izoelectronici cu neonul s-a găsit $S = 4{,}52$, astfel încît $\overset{*}{Z}_{Na^+} = 6{,}48$ și $\overset{*}{Z}_{F^-} = 4{,}48$. Ținînd seama de (XXII, 3—31) și de regula aditivității, rezultă:

$$\frac{r^1_{Na^+}}{r^1_{F^-}} = \frac{4{,}48}{6{,}48}, \qquad \text{(XXII, 3—32)}$$

$$r^1_{Na^+} + r^1_{F^-} = 2{,}31.$$

Rezolvarea acestui sistem conduce la următoarele valori pentru $r^1_{Na^+}$ și $r^1_{F^-}$: $r^1_{Na^+} = 0{,}95$ Å și $r^1_{F^-} = 1{,}36$ Å. Procedînd în mod similar, se pot obține razele ionilor izoelectronici cu argonul, criptonul și xenonul din seria de cristale inițial considerate. O dată în posesia razelor ionice ale halogenilor și metalelor alcaline, cu ajutorul relației (XXII, 3—31) se pot determina constantele Q_n. Cunoscînd constantele Q_n, se pot calcula razele ionice pentru toți ionii izoelectronici cu un anumit gaz rar. În cazul ionilor cu valențe diferite de unitate, valorile razelor ionice r^1 astfel găsite nu respectă regula aditivității. După cum arată Pauling, acestea reprezintă dimensiunile relative ale straturilor electronice exterioare ale ionilor în raport cu ionii metalului alcalin și halogenului. Acesta este motivul pentru care razele r^1 calculate în modul înainte arătat au fost denumite de Pauling *raze monovalente*. De fapt, acestea sînt razele ionice pentru care ar fi respectată regula aditivității dacă rețeaua ar fi de tipul clorurii de sodiu și dacă ionii, conservînd distribuția lor electronică, energia totală de interacție culombiană (energia Madelung) ar avea o valoare corespunzătoare valenței lor egale cu unitatea. În ce privește razele ionice ale căror valori verifică regula aditivității, denumite de către Pauling *raze cristaline*, pe care le vom nota cu r^c, acestea pot fi calculate din razele monovalente. Pentru a stabili legătura dintre razele cristaline și razele monovalente, să considerăm forma generalizată a relației (XXII, 3—6) pentru interacția dintre ioni cu aceeași valoare z a electrovalenței.

$$E = -\frac{Nz^2e^2\alpha}{r} + \frac{\lambda}{r^m}. \qquad \text{(XXII, 3—33)}$$

---

[1] V. M. Goldschmidt, Skrifter der Norske Videnskaps Akad., N. 2 (1926); N. 8 (1927).
[2] L. Pauling, „The Nature of the Chemical Bond", New York, 1967, p. 512.
[3] L. Pauling, *Proc. Roy. Soc. London*, A 114, 181 (1927).
[4] L. Pauling, J. Sherman, *Z. Krist.*, 81, 1 (1932).

Aplicarea condiției (XXII, 3—7) conduce la următoarea relație de calcul a distanței de echilibru r_1^z:

$$r_1^z = \left(\frac{m\lambda}{Nz^2e^2\alpha}\right)^{\frac{1}{m-1}}. \qquad \text{(XXII, 3—34)}$$

Corespunzător, pentru $z = 1$, din (XXII, 3—34) se obține:

$$r_1 = \left(\frac{m\lambda}{Ne^2\alpha}\right)^{\frac{1}{m-1}}. \qquad \text{(XXII, 3—35)}$$

Pe baza relațiilor (XXII, 3—34) și (XXII, 3—35), rezultă:

$$r_1^z = r_1 z^{-\frac{2}{m-1}}. \qquad \text{(XXII, 3—36)}$$

Cum pentru o anumită rețea există un raport constant între raza anionului și raza cationului[1], rezultă că relația (XXII, 3—36) ce oglindește legătura dintre distanțele interionice r_1^z și r_1, mai corect o relație similară acesteia, poate fi aplicată și pentru razele individuale ale ionilor cristalină și monovalentă, adică

$$r^c = r^1 z^{-\frac{2}{m-1}}. \qquad \text{(XXII,3 —37)}$$

Valorile exponentului de repulsie utilizate de Pauling pentru calculul razelor cristaline, potrivit formulei (XXII, 3—37), sînt redate în tabloul XXII—5.

TABLOUL XXII—5

Valorile exponentului de repulsie pentru cîteva configurații electronice ale ionilor [2]

Configurația electronică	m
He	5
Ne	7
Ar, Cu^+	9
Kr, Ag^+	10
Xe, Au^+	12

În tabloul XXII—6 se redau pentru comparație razele unor ioni după Goldschmidt și Pauling.

TABLOUL XXII—6

Valorile razelor ionice în Å [3]

Ionul	Raza ionică după Goldschmidt	Razele ionice după Pauling		Ionul	Raza ionică după Goldschmidt	Razele ionice după Pauling	
		r^1	r^c			r^1	r^c
Li^+	0,78	0,60	0,60	Ti^{++++}	0,64	0,96	0,68
Be^{++}	0,34	0,44	0,31	Se^{--}	1,91	2,32	1,98
O^{--}	1,32	1,76	1,40	Br^-	1,96	1,95	1,95
F^-	1,33	1,36	1,36	Rb^+	1,49	1,48	1,48
Na^+	0,98	0,95	0,95	Sr^{++}	1,27	1,32	1,13
Mg^{++}	0,78	0,82	0,65	Y^{+++}	1,06	1,20	0,93
Al^{+++}	0,57	0,72	0,50	Zr^{++++}	0,87	1,09	0,80
Si^{4+++}	0,39	0,65	0,41	Te^{--}	2,11	2,50	2,21
S^{--}	1,74	2,19	1,84	I^-	2,20	2,16	2,16
Cl^-	1,81	1,81	1,81	Cs^+	1,65	1,69	1,69
K^+	1,33	1,33	1,33	Ba^{++}	1,43	1,53	1,35
Ca^{++}	1,06	1,18	0,99	La^{+++}	1,22	1,39	1,15
Sc^{+++}	0,83	1,06	0,81	Ce^{++++}	1,02	1,27	1,01

După cum era de așteptat, concordanța între razele ionice după Goldschmidt și razele cristaline după Pauling este mulțumitoare.

---

[1] Vol. I, 2, p. 66—67.
[2] L. Pauling, „The Nature of the Chemical Bond", New York, 1967, p. 509.
[3] Max Born, Kun Huang, op. cit., p. 30.

4. ENERGIA DE REȚEA A CRISTALELOR COVALENTE

În cele ce urmează, se va schița calculul energiei de rețea pentru diamant și grafit.

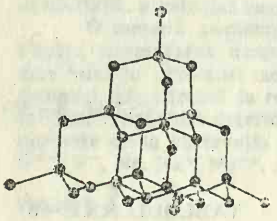


Fig. XXII—3. — Rețeaua diamantului.

În rețeaua diamantului (figura XXII—3), fiecare atom se găsește într-o coordinare tetraedrică. Fie E_{C-C}, energia de legătură pro mol dintre doi atomi de carbon. Ținînd seama de coordinarea atomilor de carbon, urmează că energia de rețea poate fi calculată cu ajutorul formulei:

$$E_r^{\text{diamant}} = \frac{4E_{C-C}}{2}. \qquad \text{(XXII, 4—1)}$$

Cifra 2 de la numitor a fost introdusă pentru a nu socoti fiecare atom de carbon de două ori — o dată cînd interacționează și a doua oară cînd suferă interacția. Cum energia E_{C-C} în diamant nu se cunoaște, bazați pe modul asemănător de legare a atomilor de carbon în rețeaua diamantului și în hidrocarburile alifatice, vom aproxima această mărime cu energia de legătură dintre atomii de carbon în hidrocarburile alifatice. Introducînd deci în formula (XXII, 4—1) valoarea $E_{C-C} = 58{,}5$ kcal, se obține $E_r^{\text{diamant}} = 117$ kcal. Această valoare a energiei de rețea ar putea fi eventual comparată cu valoarea căldurii de sublimare a diamantului, pentru care însă nu dispunem de valori certe.

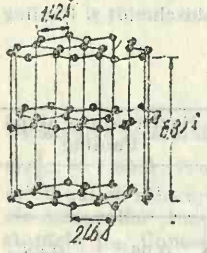


Fig. XXII—4. — Rețeaua grafitului.

Rețeaua grafitului prezintă o structură stratificată (figura XXII—4). Atomii de carbon formează o rețea hexagonală, fiecare atom fiind legat în plan de alți trei atomi prin legături asimilabile ca tărie cu legăturile carbon-carbon din ciclurile aromatice. Între atomii de carbon din straturi diferite se exercită interacții mult mai slabe, astfel încît acestea pot fi neglijate la calculul energiei de rețea. Ținînd seama de aceste considerații, urmează că energia de rețea a grafitului poate fi redată cu ajutorul formulei simple:

$$E_r^{\text{grafit}} = \frac{3E_{C-C}}{2}. \qquad \text{(XXII, 4—2)}$$

Cum în acest caz, $E_{C-C} = 80{,}5$ kcal, urmează că $E_r^{\text{grafit}} = 121$ kcal, în acord satisfăcător cu valoarea căldurii de sublimare a grafitului[1], egală cu 125 kcal/atom gram.

5. ENERGIA DE REȚEA A CRISTALELOR METALICE

În acest paragraf ne vom limita la prezentarea unui model simplificat al stării metalice (modelul ionic) pe baza căruia Haber[2] și Thomson[3]

[1] A. Eucken, op. cit., p. 564.
[2] F. Haber, *Berl. Akad.*, 506, 990 (1919).
[3] J. J. Thomson, *Phyl. Mag.*, 43, 721 (1923).

au calculat energia de rețea a unor metale. În esență, modelul ionic presupune că rețeaua metalică derivă din rețeaua ionică prin înlocuirea anionilor cu electroni. În asemenea condiții, energia de rețea reprezintă energia pro mol necesară separării la infinit a ionilor metalici de electroni. Ținînd seama de cele arătate, urmează că pentru energia de rețea a metalelor monovalente poate fi aplicată o variantă a relației (XXII, 3—6), și anume:

$$E_r = \frac{N e^2 \alpha}{r_0}\left(1 - \frac{1}{m}\right), \qquad \text{(XXII, 5—1)}$$

în care r_0 reprezintă, practic, raza atomului. Pentru coeficientul de repulsie m, pe baza datelor de compresibilitate, s-a găsit valoarea $m = 3$.

Pe baza definiției energiei de rețea a metalelor monovalente,

$$E_r = L + I, \qquad \text{(XXII, 5—2)}$$

în care L și I reprezintă căldura de sublimare, respectiv, energia de ionizare. În tabloul XXII—7[1] se redau pentru comparație valorile căldurilor de sublimare calculate pe baza relației (XXII, 5—2) și valorile experimentale ale aceleiași mărimi. Ținînd seama de caracterul aproximativ al teoriei prezentate, concordanța ce se obține în cazul potasiului poate fi apreciată ca excelentă.

TABLOUL XXII—7

Căldurile de sublimare ale metalelor monovalente, în kcal/atom gram

Metal	Li	Na	K	Rb	Cs	Cu	Ag
L(calc.)	32,2	18,2	21,1	23,8	22,5	107	77,5
L(exp.)	40	26	21,7	19,6	18,7	82,2	68,8

6. MIȘCAREA CORPUSCULELOR ÎN SOLIDE

6.1. SEPARAREA MIȘCĂRII ELECTRONILOR DE MIȘCAREA NUCLEELOR

Înțelegerea proprietăților solidelor (electrice, optice, termice, magnetice etc.) poate fi realizată pe baza unei teorii cinetice care să cuprindă atît comportarea globală a corpusculelor nodale, cît și comportarea corpusculelor din care acestea sînt constituite, respectiv electronii și nucleele. Dacă se consideră un cristal ce conține un atom gram de substanță, rezolvarea problemei propuse presupune analiza mișcării a $N + Nz$ corpuscule în interacție (z fiind numărul de electroni ce revin unui atom). Această operație este practic imposibilă. Se impune deci introducerea unor simplificări care să permită tratarea cel puțin aproximativă a mișcării corpusculelor în rețelele cristaline. O aproximație utilizată curent în acest scop, constă în separarea mișcării nucleelor de mișcarea electronilor. Aceasta

[1] A. Eucken, op. cit., p. 567.

este cunoscută sub numele de *aproximația adiabatică* și se datorește lui Born și Oppenheimer [1]. Nucleele avînd masa mult mai mare decît masa electronilor, se deplasează cu viteze mult mai mici în raport cu electronii. De aceea, în prima etapă a aproximației adiabatice se tratează mișcarea electronilor în cîmpul nucleelor fixe, urmînd ca în a doua etapă a acestei aproximații să se trateze mișcarea nucleelor în cîmpul creat de interacțiile nuclee-electroni și nuclee-nuclee. Cum aproximația adiabatică a fost prezentată în prima parte a acestei lucrări, la studiul moleculei [2], în cele ce urmează nu vom insista asupra modului concret în care ecuația de undă globală a sistemului poate fi separată într-o ecuație referitoare la mișcarea electronilor și alta care să descrie mișcarea nucleelor, ci vom trece la prezentarea celor două etape ale aproximației adiabatice.

6.2. MIȘCAREA ELECTRONILOR ÎN CORPURI SOLIDE

6.2.1. ELEMENTE PREGĂTITOARE

Elemente de cristalografie geometrică. Rețeaua reciprocă. Înțelegerea problemelor legate de mișcarea electronilor în rețele cristaline necesită unele complemente de cristalografie geometrică, în continuarea celor prezentate în volumul I,2 al acestei lucrări [3].

Dispunerea ordonată, periodic tridimensională, a materiei în cristale, definește proprietatea denumită *periodicitate spațială* sau *simetrie de translație* [4] a rețelei cristalului. Simetria de translație presupune deci existența a trei vectori necoplanari, a_1, a_2 și a_3, astfel încît prin deplasarea cristalului cu lungimea oricăruia din vectori, acesta să coincidă cu sine însuși. Întrucît deplasarea cristalului cu multipli întregi ai lungimii vectorilor, $a_i (i = 1, 2, 3)$, conduce de asemenea la coincidența cristalului cu sine însuși, în cele ce urmează vom conveni ca vectorii a_i să reprezinte vectorii de lungime minimă necesari pentru realizarea simetriei de translație [5]. Astfel aleși, vectorii a_i poartă numele de *vectori fundamentali* sau *perioade de translație* ale rețelei, iar paralelipipedul construit pe perioadele de translație poartă numele de *celula elementară* a rețelei. Potrivit formulelor cunoscute din analiza vectorială, volumul celulei elementare Ω reprezintă produsul scalar dintre una din perioadele de translație și produsul vectorial al celorlalte două:

$$\Omega = a_1 \cdot (a_2 \times a_3) = a_2 \cdot (a_3 \times a_1) = a_3 \cdot (a_1 \times a_2). \quad \text{(XXII, 6—1)}$$

Pe baza celor arătate, urmează că prin deplasarea unui cristal cu vectorul a_p avînd forma:

$$a_p = p_1 a_1 + p_2 a_2 + p_3 a_3 , \quad \text{(XXII, 6—2)}$$

---

[1] M. Born și J. Oppenheimer, *Ann. Phys.*, **84**, 457 (1927).
[2] Vol. I, 1, p. 373.
[3] Vol. I, 2, p. 17—33.
[4] A. I. Anselm, „Vvedenie v teoriu poluprovodnikov", Moskva, Leningrad, 1962, p. 9.
[5] Aceste considerații se referă evident la un cristal infinit, nelimitat de suprafețe externe. De asemenea, avînd în vedere că ne situăm deocamdată în limitele primei etape a aproximației adiabatice, vom face abstracție de mișcările vibratorii ale atomilor în rețea.

în care p_1, p_2 și p_3 reprezintă trei numere întregi, se realizează de asemenea simetria de translație. Vectorul a_p astfel introdus poartă numele de *vector al rețelei directe*. Dată fiind simetria de translație a rețelei, este evident că proprietățile cristalelor ce depind de vectorii de poziție ai punctelor din spațiul rețelei directe (generate de vectorii a_1, a_2 și a_3), cum ar fi densitatea electronică sau potențialul electrostatic, vor fi și ele periodic tridimensionale. Cu alte cuvinte, dacă notăm cu P o proprietate din categoria celor amintite și cu r vectorul de poziție al unui punct,

$$P(r) = P(r + a_p). \qquad \text{(XXII, 6—3)}$$

Pentru dezvoltarea acestei funcții în serie Fourier, vom introduce variabilele ε_1, ε_2 și ε_3 într-un sistem oblic de coordonate avînd axele paralele cu vectorii a_1, a_2 și a_3. În asemenea condiții, funcția periodică $P(r)$ poate fi dezvoltată în următoarea triplă serie Fourier:

$$P(r) = \sum_{n_1=-\infty}^{\infty} \sum_{n_2=-\infty}^{\infty} \sum_{n_3=-\infty}^{\infty} P_{n_1 n_2 n_3}\, e^{2\pi i \left(\frac{n_1\varepsilon_1}{a_1} + \frac{n_2\varepsilon_2}{a_2} + \frac{n_3\varepsilon_3}{a_3}\right)}, \qquad \text{(XXII, 6—4)}$$

în care n_1, n_2 și n_3 reprezintă numere întregi pozitive și negative, inclusiv zero [1]. În locul variabilelor ε_1, ε_2 și ε_3, în expresia (XXII, 6—4) se pot introduce variabilele x_1, x_2 și x_3, corespunzătoare unui sistem rectangular de axe. Cu ajutorul relațiilor de transformare:

$$\begin{aligned} \varepsilon_1 &= \alpha_{11}x_1 + \alpha_{12}x_2 + \alpha_{13}x_3\,, \\ \varepsilon_2 &= \alpha_{21}x_1 + \alpha_{22}x_2 + \alpha_{23}x_3\,, \\ \varepsilon_3 &= \alpha_{31}x_1 + \alpha_{32}x_2 + \alpha_{33}x_3\,, \end{aligned} \qquad \text{(XXII, 6—5)}$$

α_{ij} fiind coeficienți ce depind de unghiurile dintre axele de coordonate ale sistemelor oblic și rectangular, seria (XXII, 6—4) poate fi pusă și sub forma:

$$P(r) = \sum_{b_1} \sum_{b_2} \sum_{b_3} P_{b_1 b_2 b_3}\, e^{2\pi i (b_1 x_1 + b_2 x_2 + b_3 x_3)}, \qquad \text{(XXII, 6—6)}$$

în care b_1, b_2 și b_3 sînt coeficienți dependenți de α_{ij}, n_i și a_i. Cantitățile b_1, b_2 și b_3 pot fi tratate drept componente rectangulare ale unui vector b. Cum x_1, x_2 și x_3 reprezintă componentele rectangulare ale vectorului de poziție r, dezvoltarea (XXII, 6—6) poate fi transcrisă într-o formă prescurtată, după cum urmează:

$$P(r) = \sum_{b} P_b\, e^{2\pi i (b \cdot r)}. \qquad \text{(XXII, 6—7)}$$

---

[1] V. I. Smirnov, „Curs de matematici superioare", II, București, 1954, p. 508.

Din condiția de periodicitate a funcției P rezultă:

$$P(\boldsymbol{r}+\boldsymbol{a}_p) = \sum_{\boldsymbol{b}} P_{\boldsymbol{b}}\, e^{2\pi i[\boldsymbol{b}\cdot(\boldsymbol{r}+\boldsymbol{a}_p)]} = \sum_{\boldsymbol{b}} P_{\boldsymbol{b}}\, e^{2\pi i(\boldsymbol{b}\cdot\boldsymbol{r})}\, e^{2\pi i(\boldsymbol{b}\cdot\boldsymbol{a}_p)} = P(\boldsymbol{r}) \qquad \text{(XXII, 6—8)}$$

sau

$$e^{2\pi i(\boldsymbol{b}\cdot\boldsymbol{a}_p)} = 1,$$

adică:

$$\boldsymbol{b}\cdot\boldsymbol{a}_p = p_1(\boldsymbol{b}\cdot\boldsymbol{a}_1) + p_2(\boldsymbol{b}\cdot\boldsymbol{a}_2) + p_3(\boldsymbol{b}\cdot\boldsymbol{a}_3) = n, \qquad \text{(XXII, 6—9)}$$

în care n este un număr întreg. Condiția (XXII, 6—9) este îndeplinită numai dacă:

$$\left.\begin{aligned} \boldsymbol{b}\cdot\boldsymbol{a}_1 &= q_1\,, \\ \boldsymbol{b}\cdot\boldsymbol{a}_2 &= q_2\,, \\ \boldsymbol{b}\cdot\boldsymbol{a}_3 &= q_3\,, \end{aligned}\right\} \qquad \text{(XXII, 6—10)}$$

q_1, q_2 și q_3 fiind numere întregi, pozitive sau negative.

Să demonstrăm acum că vectorul $\boldsymbol{b}$ poate fi pus sub forma:

$$\boldsymbol{b} = q_1\boldsymbol{b}_1 + q_2\boldsymbol{b}_2 + q_3\boldsymbol{b}_3, \qquad \text{(XXII, 6—11)}$$

în care:

$$\left.\begin{aligned} \boldsymbol{b}_1 &= \frac{\boldsymbol{a}_2\times\boldsymbol{a}_3}{\Omega}\,, \\ \boldsymbol{b}_2 &= \frac{\boldsymbol{a}_3\times\boldsymbol{a}_1}{\Omega}\,, \\ \boldsymbol{b}_3 &= \frac{\boldsymbol{a}_1\times\boldsymbol{a}_2}{\Omega}\,. \end{aligned}\right\} \qquad \text{(XXII, 6—12)}$$

În acest scop, să considerăm următoarea dezvoltare a vectorului $\boldsymbol{b}$:

$$\boldsymbol{b} = k(\boldsymbol{a}_1\times\boldsymbol{a}_2) + l(\boldsymbol{a}_2\times\boldsymbol{a}_3) + m(\boldsymbol{a}_3\times\boldsymbol{a}_1), \qquad \text{(XXII, 6—13)}$$

k, l și m fiind coeficienții scalari ce urmează a fi determinați. Se poate demonstra că o asemenea dezvoltare este unică și posibilă [1]. Din relațiile (XXII, 6—13) și (XXII, 6—10), se deduce ușor că:

$$\left.\begin{aligned} \boldsymbol{b}\cdot\boldsymbol{a}_1 &= l\,[\boldsymbol{a}_1\cdot(\boldsymbol{a}_2\times\boldsymbol{a}_3)] = q_1, \\ \boldsymbol{b}\cdot\boldsymbol{a}_2 &= m[\boldsymbol{a}_2\cdot(\boldsymbol{a}_3\times\boldsymbol{a}_1)] = q_2, \\ \boldsymbol{b}\cdot\boldsymbol{a}_3 &= k\,[\boldsymbol{a}_3\cdot(\boldsymbol{a}_1\times\boldsymbol{a}_2)] = q_3, \end{aligned}\right\} \qquad \text{(XXII, 6—14)}$$

[1] V. I. Smirnov, op. cit., p. 318.

BCU IAȘI CENTRALA UNIVERSITARĂ LIBRARY

de unde:

$$\left.\begin{aligned} k &= \frac{q_3}{\Omega}, \\ l &= \frac{q_1}{\Omega}, \\ m &= \frac{q_2}{\Omega}. \end{aligned}\right\} \qquad \text{(XXII, 6—15)}$$

Introducînd în (XXII, 6—13) valorile coeficienților k, l și m astfel determinate, se obține:

$$b = q_3 \frac{a_1 \times a_2}{\Omega} + q_1 \frac{a_2 \times a_3}{\Omega} + q_2 \frac{a_3 \times a_1}{\Omega}. \qquad \text{(XXII, 6—16)}$$

S-a demonstrat așadar relația (XXII, 6—11), vectorii b_1, b_2 și b_3 avînd semnificațiile date de relațiile (XXII, 6—12).

Pe baza regulilor cunoscute din analiza vectorială, rezultă:

$$a_i \cdot b_j = \delta_{ij} = \begin{cases} 0 \text{ pentru } i \neq j, \\ 1 \text{ pentru } i = j. \end{cases} \qquad \text{(XXII, 6—17)}$$

Ținînd seama de relațiile (XXII, 6—2), (XXII, 6—11) și (XXII, 6—17), se obține:

$$b \cdot a_p = b_q \cdot a_p = p_1 q_1 + p_2 q_2 + p_3 q_3 = \text{întreg}. \qquad \text{(XXII, 6—18)}$$

Vectorul b_q astfel introdus poartă numele de *vector al rețelei reciproce*. Corespunzător, vectorii b_i poartă numele de *vectori fundamentali* sau *perioade de translație ale rețelei reciproce*. Cît privește rețeaua reciprocă, aceasta este rețeaua generată de vectorii b_i prin translație. După cum rezultă din (XXII, 6—12), dimensiunile vectorilor b_i sînt reprezentate de inversele unor lungimi. Paralelipipedul construit pe vectorii b_i, avînd volumul:

$$b_1 \cdot (b_2 \times b_3) = b_2 \cdot (b_3 \times b_1) = b_3 \cdot (b_1 \times b_2),$$

poartă numele de *celula elementară a rețelei reciproce*.

După cum s-a arătat în volumul I,2 al acestei lucrări [1], orientarea unui plan ce conține corpuscule nodale poate fi caracterizată cu ajutorul a trei numere întregi, h, k și l, denumite *indicii lui Miller*. Acestea au valorile cele mai mici compatibile cu relațiile:

$$\frac{1}{t_1} : \frac{1}{t_2} : \frac{1}{t_3} = h : k : l,$$

[1] Vol. I, 2, p. 24—25.

în care t_1, t_2 şi t_3 sînt tăieturile planului (hkl) în unităţi a_1, a_2 şi a_3 pe trei axe de coordonate avînd direcţiile vectorilor $\boldsymbol{a}_i$.

Să demonstrăm acum următoarea teoremă: dacă între numerele q_1, q_2, q_3 şi h, k, l există relaţiile $q_1 : q_2 : q_3 = h : k : l$, vectorul reţelei reciproce $\boldsymbol{b}_q = q_1\boldsymbol{b}_1 + q_2\boldsymbol{b}_2 + q_3\boldsymbol{b}_3$ este perpendicular pe planul (hkl).

În figura XXII—5 este redat planul (hkl) cel mai apropiat de origine care determină pe trei axe avînd direcţiile vectorilor $\boldsymbol{a}_i$, vectorii: $\frac{\boldsymbol{a}_1}{h}$, $\frac{\boldsymbol{a}_2}{k}$, $\frac{\boldsymbol{a}_3}{l}$. Extremităţile vectorilor $\boldsymbol{a}_1$, $\boldsymbol{a}_2$, $\boldsymbol{a}_3$ fac evident parte din planul (hkl). Mai observăm că, după cum rezultă din figura XXII—5, vectorii $\frac{\boldsymbol{a}_1}{h} - \frac{\boldsymbol{a}_2}{k}$ şi $\frac{\boldsymbol{a}_1}{h} - \frac{\boldsymbol{a}_3}{l}$ se găsesc în planul (hkl). Să considerăm un vector $\boldsymbol{b}_{hkl}$, definit prin relaţia:

$$\boldsymbol{b}_{hkl} = h\boldsymbol{b}_1 + k\boldsymbol{b}_2 + l\boldsymbol{b}_3, \qquad \text{(XXII, 6—19)}$$

care, prin ipoteză, este paralel cu vectorul $\boldsymbol{b}_q$. Avînd în vedere că:

$$\boldsymbol{b}_{hkl} \cdot \left(\frac{\boldsymbol{a}_1}{h} - \frac{\boldsymbol{a}_2}{k}\right) = (h\boldsymbol{b}_1 + k\boldsymbol{b}_2 + l\boldsymbol{a}_3) \cdot \left(\frac{\boldsymbol{a}_1}{h} - \frac{\boldsymbol{a}_2}{k}\right) = 0$$

şi

$$\boldsymbol{b}_{hkl} \cdot \left(\frac{\boldsymbol{a}_1}{h} - \frac{\boldsymbol{a}_3}{l}\right) = (h\boldsymbol{b}_1 + k\boldsymbol{b}_2 + l\boldsymbol{b}_3) \cdot \left(\frac{\boldsymbol{a}_1}{h} - \frac{\boldsymbol{a}_3}{l}\right) = 0,$$

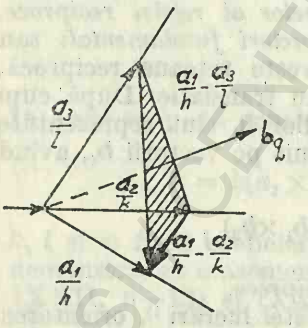


Fig. XXII—5. — Vectorul $\boldsymbol{b}_q$ şi planul (hkl).

urmează că vectorii paraleli $\boldsymbol{b}_{hkl}$ şi $\boldsymbol{b}_q$ sînt ortogonali faţă de doi vectori din planul (hkl) şi, ca atare, faţă de planul (hkl). Am demonstrat deci ceea ce ne-am propus, şi anume, că vectorul $\boldsymbol{b}_q$ este perpendicular pe planul (hkl).

Să demonstrăm în continuare că distanţa, d_{hkl}, dintre două plane reticulare vecine este egală cu inversul lungimii vectorului $\boldsymbol{b}_{hkl}$. În acest scop, să notăm cu $\boldsymbol{n}$ versorul normalei la planul (hkl). Avînd în vedere cele arătate înainte,

$$\boldsymbol{n} = \frac{\boldsymbol{b}_{hkl}}{b_{hkl}}. \qquad \text{(XXII, 6—20)}$$

Din figura XXII—5 se vede că:

$$d_{hkl} = \frac{\boldsymbol{a}_1}{h} \cdot \boldsymbol{n}, \qquad \text{(XXII, 6—21)}$$

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

distanța de la origine la planul *hkl* fiind evident egală cu distanța d_{hkl} dintre planele reticulare. Ținînd seama de relațiile (XXII, 6—19) și (XXII, 6—20), relația (XXII, 6—21) se transformă după cum urmează:

$$d_{hkl} = \frac{a_1}{h} \cdot n = \frac{1}{b_{hkl}} \frac{1}{h} a_1 \cdot (hb_1 + kb_2 + lb_3) \quad \text{(XXII, 6—22)}$$

sau, avînd în vedere relațiile (XXII, 6—17), relația (XXII, 6—22) ia forma:

$$d_{hkl} = \frac{1}{b_{hkl}}, \quad \text{(XXII, 6—23)}$$

ceea ce era de demonstrat.

Interacția dintre razele X și rețelele cristaline. Trecerea de la relațiile lui Laue la formula lui Bragg. Potrivit celor arătate în volumul I,2 al acestei lucrări [1], condițiile de intensificare prin interferență a razelor X, împrăștiate de o rețea cristalină, pot fi scrise după cum urmează:

$$\begin{aligned} a_1 \cdot (n' - n) &= q_1 \lambda, \\ a_2 \cdot (n' - n) &= q_2 \lambda, \\ a_3 \cdot (n' - n) &= q_3 \lambda, \end{aligned} \quad \text{(XXII, 6—24)}$$

în care n și n' reprezintă versorii normalelor la fronturile de undă ale radiațiilor incidentă și împrăștiată, λ lungimea de undă a radiației monocromatice care interacționează cu rețeaua, iar q_1, q_2 și q_3 sînt trei numere întregi. Comparînd relațiile (XXII, 6—24) și (XXII, 6—10), rezultă:

$$\frac{n'}{\lambda} - \frac{n}{\lambda} = b_q, \quad \text{(XXII, 6—25)}$$

adică vectorul $\frac{n'}{\lambda} - \frac{n}{\lambda}$ este un vector al rețelei reciproce. Condiția (XXII, 6—25) subsumează cele trei condiții (XXII, 6—24), fiind echivalentă cu acestea. Să definim acum vectorul de undă $\boldsymbol{k}$ prin relația:

$$\boldsymbol{k} = \frac{2\pi}{\lambda} n. \quad \text{(XXII, 6—26)}$$

Condiția (XXII, 6—25) poate fi acum pusă sub forma:

$$\boldsymbol{k}' - \boldsymbol{k} = 2\pi b_q, \quad \text{(XXII, 6—27)}$$

[1] Vol. I, 2, p. 36—39.

BCU IAȘI / CENTRU UNIVERSITY LIBRARY

fiind susceptibilă de următorul enunț: diferența vectorilor de undă ai radiațiilor incidentă și împrăștiată reprezintă cu aproximația unei constante (2π) un vector al rețelei reciproce. Avînd în vedere că $k=k'$, $k^2 = k'^2$, și ținînd seama de relația (XXII, 6—27), se obține:

$$k^2 = k'^2 = (2\pi b_q + k)^2 = 4\pi^2 b_q^2 + k^2 + 4\pi(b_q \cdot k),$$

de unde, prin împărțire cu 4π, rezultă:

$$\pi b_q^2 + (b_q \cdot k) = 0, \qquad \text{(XXII, 6—28)}$$

rezultat care, de fapt, reprezintă o altă formă a condițiilor lui Laue, echivalentă cu (XXII, 6—25) și (XXII, 6—27). Condiția (XXII, 6—27) poate fi vizualizată cu ajutorul unei imagini geometrice, cunoscută sub numele de *construcția lui Ewald* [1], a cărei reprezentare în plan este redată în figura XXII—6. Într-un nod P al rețelei inverse, să plasăm extremitatea unui vector de lungime $\frac{k}{2\pi}$. Din originea acestui vector, O, să descriem un cerc de rază egală cu $\frac{k}{2\pi}$. În spațiul tridimensional, acestui cerc îi corespunde evident o sferă, denumită sfera lui Ewald. Dacă această sferă intersectează un alt nod R al rețelei inverse, vectorul $\overrightarrow{OR}$ este evident egal cu $\frac{k'}{2\pi}$. Ținînd seama de condiția (XXII, 6—27), urmează că vectorul $\overrightarrow{PR}$ este egal cu vectorul rețelei reciproce b_q. Cu ajutorul construcției lui Ewald se pot determina direcțiile fasciculelor împrăștiate ce se intensifică prin interferență, deci direcțiile pentru care se înregistrează maxime ale intensității fasciculelor împrăștiate. Fie linia MN, urma unui plan nodal perpendicular pe vectorul rețelei reciproce b_q. După cum s-a arătat, acest plan are indicii (hkl), în care $q_1 : q_2 : q_3 = h : k : l$, sau:

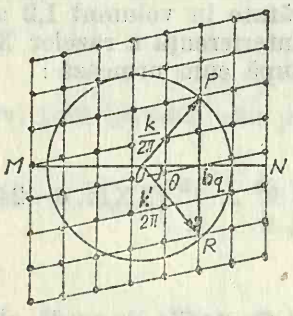


Fig. XXII—6. — Rețeaua inversă plană în construcția lui Ewald.

$$q_1 = n\ h,$$

$$q_2 = n\ k, \qquad \text{(XXII, 6—29)}$$

$$q_3 = n\ l.$$

Ținînd seama de semnificațiile vectorilor b_q și b_{hkl}, precum și de relația (XXII, 6—29), se obține:

$$b_q = n b_{hkl} \qquad \text{(XXII, 6—30)}$$

[1] Ch. Kittel, „Introducere în fizica corpului solid", București, 1972, p. 90.

Potrivit relațiilor (XXII, 6—23) și (XXII, 6—30), distanța d_{hkl} poate fi pusă sub forma:

$$d_{hkl} = \frac{1}{b_{hkl}} = \frac{n}{b_q}. \qquad \text{(XXII, 6—31)}$$

Din figura XXII—6, se vede că:

$$b_q = 2\,\frac{k}{2\pi}\sin\vartheta \qquad \text{(XXII, 6—32)}$$

sau, întrucît $\frac{k}{2\pi} = \frac{1}{\lambda}$,

$$b_q = 2\,\frac{1}{\lambda}\sin\vartheta. \qquad \text{(XXII, 6—33)}$$

În fine, ținînd seama de (XXII, 6—31), se obține:

$$2d\sin\vartheta = n\,\lambda. \qquad \text{(XXII, 6—34)}$$

S-a regăsit în acest fel formula lui Bragg, care a fost dedusă din condițiile Laue.

6.2.2. DESCRIEREA COMPORTĂRII ELECTRONILOR ÎN CRISTALE CU AJUTORUL APROXIMAȚIEI CÎMPULUI SELFCONSISTENT

Reluînd acum prima etapă a aproximației adiabatice, să încercăm o descriere cuantomecanică a comportării unui sistem de N electroni ce interacționează în cîmpul nucleelor fixe. Ecuația lui Schrödinger, aplicată unui asemenea sistem, are forma:

$$H\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \ldots \mathbf{r}_N) = E\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \ldots, \mathbf{r}_N), \qquad \text{(XXII, 6—35)}$$

în care $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \ldots \mathbf{r}_N$ reprezintă vectorii de poziție ai celor N electroni,

$$H = \sum_{i=1}^{N} H_i + \frac{1}{2}\sum_{i,j=1}^{N}{}^{*}\frac{e^2}{r_{ij}}, \qquad \text{(XXII, 6—36)}$$

cu

$$H_i = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_i + V(\mathbf{r}_i), \qquad \text{(XXII, 6—37)}$$

Δ_i este operatorul lui Laplace referitor la electronul i, iar $V(\mathbf{r}_i)$ energia potențială a electronului i în cîmpul nucleelor. Cît privește semnul *, acesta arată că la însumare nu se iau în considerație termenii pentru care $i = j$. Soluționarea exactă a ecuației (XXII, 6—35) este imposibilă din cauza termenului de interacție $\frac{1}{2}\sum_{i,j=1}^{N}{}^{*}\frac{e^2}{r_{ij}}$ care figurează în hamiltonianul

(XXII, 6—36). Aplicarea aproximației cîmpului selfconsistent [1] în varianta Hartree—Fock [2] permite înlocuirea acestui termen cu un termen de energie potențială efectivă $V_{ef}(r)$, astfel ales încît fiecare electron să se miște independent. În asemenea condiții,

$$H = \sum_{i=1}^{N} H_i' , \qquad \text{(XXII, 6—38)}$$

în care

$$H_i' = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_i + V(r_i) + V_{ef}(r_i), \qquad \text{(XXII, 6—39)}$$

$$\psi(r_1, r_2, \ldots, r_N) = \psi_{n_1}(r_1)\ \psi_{n_2}(r_2) \ldots \psi_{n_N}(r_N), \qquad \text{(XXII, 6—40)}$$

indicii n_i referindu-se la starea cuantică a electronului i,

$$H_i'\,\psi_{n_i}(r_i) = E_{n_i}\,\psi_{n_i}(r_i) \qquad \text{(XXII, 6—41)}$$

și

$$E = \sum_{i=1}^{N} E_{n_i}. \qquad \text{(XXII, 6—42)}$$

Aproximația cîmpului selfconsistent în varianta Hartree—Fock a condus la următoarea expresie pentru energia potențială efectivă :

$$V_{ef}(r_1) = \sum_j{}^{*} \int \frac{e^2 |\psi_{n_j}(r_2)|^2}{r_{12}}\, dr_2 -$$

$$- \sum{}^{*} \frac{\psi_{n_j}(r_1)}{\psi_{n_i}(r_1)} \int \frac{e^2 \psi_{n_i}(r_2)\psi_{n_j}^{*}(r_2)}{r_{12}}\, dr_2, \qquad \text{(XXII, 6—43)}$$

în care

$$r_{12} = |r_2 - r_1| .$$

Pentru descrierea comportării electronilor în cristale se utilizează două feluri de funcții de undă monoelectronice. Funcțiile de undă care descriu stările electronilor localizați pe atomii din nodurile rețelei sînt cunoscute ca *funcții de undă Heitler — London* sau *funcții de undă atomice*. Denumirea se justifică prin aceea că asemenea funcții au fost utilizate de către Heitler și London pentru calculul moleculei de hidrogen. Funcțiile de undă Heitler — London descriu comportarea electronilor din straturile interioare ale atomilor, electroni care nu sînt practic supuși influenței celorlalți atomi. Avînd în vedere că feromagnetismul este o proprietate legată de asemenea electroni, în elaborarea teoriei acestui fenomen Heisenberg a utilizat funcții de undă de tip Heitler — London. Cunoștințele referitoare la funcțiile de undă atomice, prezentate în primul volum al acestei lucrări, se consideră suficiente pentru a fi aplicate ca atare, în scopul descrierii stărilor localizate ale electronilor în cristale.

Unele dintre proprietățile solidelor ca, de exemplu, conductibilitatea electrică, atestă existența electronilor delocalizați în cristale. Pentru descrierea stării acestor electroni delocalizați în cîmpul periodic al rețelei se utilizează funcțiile de undă de tip Bloch[3], a căror formă unidimensională a fost prezentată în volumul I, 1[4].

---

[1] Vol. I, 1, p. 325.
[2] A. I. Anselm, op. cit., p. 112.
[3] F. Bloch, *Z. Physik*, 52, 555 (1929).
[4] Vol. I, 1, p. 496.

6.2.3. ORBITALE BLOCH. TEOREMA LUI BLOCH [1]

Funcţiile de undă (orbitalele) Bloch au forma:

$$\psi_k(r) = u_k(r)e^{ikr}, \qquad \text{(XXII, 6—44)}$$

în care r reprezintă vectorul de poziţie al electronului, iar k vectorul său de undă. În ce priveşte factorul $u_k(r)$, acesta reprezintă o funcţie tridimensional periodică, perioada sa fiind egală cu vectorul reţelei directe a_p.

$$u_k(r) = u_k(r + a_p). \qquad \text{(XXII, 6—45)}$$

Funcţiile de undă de tip Bloch astfel introduse reprezintă unele din soluţiile posibile ale ecuaţiilor cîmpului selfconsistent după Hartree-Fock. Demonstrarea acestei afirmaţii, avînd în vedere faptul că orbitalele Bloch descriu stări ale electronilor în cîmpul periodic al reţelei, este echivalentă cu demonstraţia periodicităţii tridimensionale a potenţialului efectiv (XXII, 6—43) pentru funcţii de undă monoelectronice de tip Bloch. Într-adevăr, introducînd în (XXII, 6—43) orbitalele:

$$\psi_{n_i}(r_1) = \psi_{k_i}(r_1)\, e^{ik\cdot r_1},$$

$$\psi_{n_j}(r_1) = \psi_{k'}(r_1)\, e^{ik'\cdot r_1},$$

$$\psi_{n_i}(r_2) = \psi_{k}(r_2)\, e^{ik\cdot r_2},$$

$$\psi_{n_j}(r_2) = \psi_{k'}(r_2)\, e^{ik'\cdot r_2},$$

se obţine:

$$V_{ef}(r_1) = \sum_{k'} \int \frac{e^2 |u_{k'}(r_2)|^2}{|r_2 - r_1|}\, dr_2 - \sum_{k'} \frac{u_{k'}(r_1)\, e^{ik'\cdot r_1}}{u_k(r_1) e^{ik\cdot r_1}} \times$$

$$\times \int \frac{e^2\, u_k(r_2)\, e^{ik\cdot r_2}\, u_{k'}(r_2)\, e^{-ik'\cdot r_2}}{|r_2 - r_1|}\, dr_2, \qquad \text{(XXII, 6—46)}$$

$$V_{ef}(r_1 + a_p) = \sum_{k'} \int \frac{e^2 |u_{k'}(r_2 + a_p)|^2}{(r_2 + a_p) - (r_1 + a_p)}\, d(r_2 + a_p) -$$

$$- \sum_{k'} \frac{u_{k'}(r_1 + a_p)\, e^{ik'\cdot r_1}}{u_k(r_1 + a_p)\, e^{k\cdot r_1}}\, e^{i(k'-k)\cdot a_p}\, e^{i(k-k')\cdot a_p} \times$$

[1] A. I. Anselm, op. cit., p. 120.

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$\times \int \frac{e^2\, u_k(r_2 + a_p)\, e^{ik\cdot r_2}\, u_{k'}(r_2 + a_p)\, e^{-ik'\cdot r_2}}{|(r_2 + a_p) - (r_1 + a_p)|}\, d(r_2 + a_p). \qquad \text{(XXII, 6—47)}$$

Ținînd seama de (XXII, 6—45), operînd în (XXII, 6—47) simplificările necesare și comparînd cu (XXII, 6—46), rezultă:

$$V_{ef}(r_1 + a_p) = V_{ef}(r_1). \qquad \text{(XXII, 6—48)}$$

Să demonstrăm acum teorema lui Bloch, potrivit căreia starea electronului într-un cîmp tridimensional periodic, caracterizat prin condiția:

$$V(r) = V(r + a_p), \qquad \text{(XXII, 6—49)}$$

$V(r)$ fiind energia potențială a electronului, este într-adevăr descrisă de funcția (XXII, 6—44). În acest scop, să observăm că punctele de la extremitățile vectorilor r și $r + a_p$ fiind echivalente, funcția $\psi(r+a_p)$ nu poate să difere de funcția $\psi(r)$ decît printr-un factor constant $C(a_p)$, adică:

$$\psi(r + a_p) = C(a_p)\, \psi(r). \qquad \text{(XXII, 6—50)}$$

Aplicînd condiția de normare, rezultă:

$$|C(a_p)|^2 = 1. \qquad \text{(XXII, 6—51)}$$

Pentru a stabili formula funcției $C(a_p)$, să operăm două translații succesive cu vectorii rețelei directe a_p și $a_{p'}$, astfel încît

$$\psi(r + a_p) = C\, \psi(r),$$

$$\psi(r + a_p + a_{p'}) = C\ \psi(r + a_{p'}) = CC'\, \psi(r).$$

Avînd în vedere acest rezultat potrivit căruia, la însumarea argumenților $a_p + a_{p'}$, corespunde produsul funcțiilor CC',

$$C(a_p) = e^{ik\cdot a_p}. \qquad \text{(XXII, 6—52)}$$

În această expresie, k este un vector a cărui semnificație urmează să fie stabilită. Ținînd seama de relația (XXII, 6—52), relația (XXII, 6—50) ia forma:

$$\psi(r + a_p) = e^{ik\cdot a_p}\, \psi(r), \qquad \text{(XXII, 6—53)}$$

de unde

$$\psi(r) = e^{-ik\cdot a_p}\, \psi(r + a_p) = e^{-ik\cdot(a_p + r - r)}\ \psi(r + a_p) = u_k(r)\, e^{ik\cdot r},$$

$$\text{(XXII, 6—54)}$$

în care

$$u_k(r) = e^{-ik\cdot(a_p+r)}\,\psi(r + a_p). \qquad \text{(XXII, 6—55)}$$

Să arătăm în continuare că factorul $u_k(r)$ care figurează în relaţia (XXII,6—54) şi are semnificaţia dată de relaţia (XXII, 6—55), este periodic cu un vector al relaţiei directe a_q. Formînd pe $u_k(r+a_q)$, se obţine:

$$u_k(r + a_q) = e^{-ik\cdot(r+a_p+a_q)}\,\psi(r + a_p + a_q). \qquad \text{(XXII, 6—56)}$$

Ţinînd seama de (XXII, 6—53), relaţia (XXII, 6—56) se transcrie în forma:

$$u_k(r + a_q) = e^{-ik\cdot(r+a_p+a_q)}\,e^{ik\cdot a_q}\,\psi(r + a_p) = e^{-ik\cdot(r+a_p)}\,\psi(r + a_p) \qquad \text{(XXII, 6—57)}$$

sau, avînd în vedere relaţia (XXII, 6—55),

$$u_k(r + a_q) = u_k(r). \qquad \text{(XXII, 6—58)}$$

Semnificaţia vectorului k se poate stabili cu uşurinţă, observînd că pentru $u_k(r) = \text{const.}$, relaţia (XXII, 6—54) descrie o undă plană. În asemenea condiţii, rezultă că vectorul k reprezintă de fapt vectorul de undă al electronului [1]. Demonstraţia valabilităţii relaţiilor (XXII, 6—54) şi (XXII, 6—58) constituie demonstrarea teoremei lui Bloch. În concluzie, funcţia de undă de tip Bloch ce descrie comportarea electronului în cîmpul periodic al reţelei cristaline, reprezintă produsul dintre o undă plană $e^{ik\cdot r}$ şi o amplitudine periodic variabilă, $u_k(r)$, adică o undă plană modulată.

Forma (XXII, 6—54) a funcţiei de undă arată că relaţia $p = \hbar k$ ce se stabileşte pentru descrierea particulei libere [2], rămîne valabilă şi pentru descrierea mişcării electronului în cîmpul periodic al reţelei. Mărimea vectorială p reprezintă însă un cuasiimpuls, dat fiind că, spre deosebire de cazul electronului liber, aceasta se referă la mişcarea electronului într-un cîmp cu energie potenţială periodic variabilă [3].

6.2.4. ELECTRONUL ÎN CÎMPUL PERIODIC AL REŢELEI CRISTALINE[4]

Ecuaţia lui Schrödinger ce descrie starea electronului în cîmpul periodic al reţelei are forma:

$$H\,\psi_k(r) = \varepsilon_k\psi_k(r), \qquad \text{(XXII, 6—59)}$$

în care

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\,\Delta + V(r), \qquad \text{(XXII, 6—60)}$$

---

[1] V. Sergiescu, op. cit., p. 23.
[2] Vol. I, 1, p. 282.
[3] P. Kireev, „La physique des semiconducteurs", Moscou, 1975, p. 151.
[4] A. I. Anselm, op. cit., p. 123.

$V(r)$ fiind potențialul periodic al rețelei, dat de (XXII, 6—49), iar ε_k valoarea proprie a energiei electronului. Să introducem în ecuația (XXII, 6—59), funcția Bloch (XXII, 6—54). În acest scop, să observăm că relația :

$$\Delta[P(r)\,Q(r)] = \text{div grad}[P(r)\,Q(r)] = P\,\Delta Q + Q\,\Delta P + 2(\text{grad } P \cdot \text{grad } Q),$$

pentru :

$$P = u_k(r), \qquad Q = e^{ik\cdot r},$$

$$\text{grad } P = \text{grad } u_k(r), \qquad \text{grad } Q = ik\, e^{ik\cdot r},$$

$$\Delta P = \Delta u_k(r), \qquad \Delta Q = -k^2 e^{ik\cdot r},$$

devine :

$$\Delta\psi_k(r) = \Delta u_k(r) e^{ik\cdot r} = [\Delta u_k + 2i(k\cdot \text{grad } u_k) - k^2 u_k]\; e^{ik\cdot r}. \qquad \text{(XXII, 6—61)}$$

Ținînd seama de acest rezultat, ecuația (XXII, 6—59) ia forma :

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta u_k + V(r)u_k - \frac{i\hbar^2}{m}(k\cdot \text{grad } u_k) = \left(\varepsilon_k - \frac{\hbar^2 k^2}{2m}\right) u_k. \qquad \text{(XXII, 6—62}$$

Să introducem în relația (XXII, 6—53), vectorul de undă $k' = k + 2\pi b_q$. Obținem astfel :

$$\psi_k(r + a_p) = e^{ik\cdot a_p}\; e^{i2\pi b_q a_p}. \qquad \text{(XXII, 6—63)}$$

Cum, potrivit relației (XXII, 6—18), $b_q \cdot a_p =$ întreg, urmează că stările electronului, caracterizate prin doi vectori de undă k și k' ce diferă prin $2\pi b_q$ (cu aproximația unei constante, printr-un vector al rețelei reciproce) sînt echivalente. Putem deci să ne concentrăm atenția asupra unui domeniu de variație egal cu $2\pi b_q$ al vectorului de undă, fără ca prin aceasta să neglijăm vreuna din stările staționare posibile ale electronului. Ținînd seama de cele arătate, se poate alege intervalul de variație al vectorului de undă k, astfel încît :

$$-\pi b_q < k < \pi b_q$$

sau, ținînd seama de semnificația vectorului rețelei inverse b_q,

$$-\frac{\pi}{a_i} < k < \frac{\pi}{a_i} \quad (i = 1, 2, 3), \qquad \text{(XXII, 6—64)}$$

inegalități care, pentru cristale cubice, iau forma :

$$-\frac{\pi}{a} < k_\alpha < \frac{\pi}{a} \quad (\alpha = x, y, z). \qquad \text{(XXII, 6—65)}$$

Pentru a cuantifica stările electronului descrise de orbitale Bloch, vom pune condiția ca acestea să se reproducă în urma deplasării cu un număr foarte mare, G, de perioade de translație $\boldsymbol{a}_i$. Această condiție, denumită *condiția ciclică*, are forma:

$$\psi_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r} + G\boldsymbol{a}_i) = \psi_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}). \qquad \text{(XXII, 6—66)}$$

Cum

$$\psi_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r} + G\boldsymbol{a}_i) = u_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r} + G\boldsymbol{a}_i)\, e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}\, e^{iG\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{a}_i} =$$

$$= \psi_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})\, e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}\, e^{iG\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{a}_i}, \qquad \text{(XXII, 6—67)}$$

condiția ciclică (XXII, 6—66) cere ca factorul $e^{iG\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{a}_i}$ să fie egal cu unitatea

$$e^{iG\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{a}_i} = 1$$

sau

$$G\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{a}_i = 2\pi g_i\,, \qquad \text{XXII, 6—68)}$$

în care g_i este un întreg pozitiv sau negativ, inclusiv zero. Punînd relația (XXII, 6—68) sub forma:

$$\boldsymbol{k} = \frac{2\pi}{G\boldsymbol{a}_i}\, g_i \qquad \text{(XXII, 6—68')}$$

și ținînd seama de (XXII, 6—64), rezultă:

$$-\frac{G}{2} \leqslant g_i \leqslant \frac{G}{2}\,, \qquad \text{(XXII, 6—69)}$$

astfel încît numărul cuantic g_i poate lua $G + 1 \simeq N$ valori discrete foarte apropiate, dată fiind valoarea mare a lui G.

Condițiile (XXII, 6—64) și (XXII, 6—65) au rezultat în mod natural pe baza definițiilor orbitalelor Bloch și a vectorilor rețelelor directe și reciproce. În ce privește alegerea intervalului de variație a vectorului de undă între valori simetrice față de origine, aceasta urmează a fi justificată în considerațiile ulterioare. Condiția ciclică este o condiție artificială, însă eroarea introdusă prin aplicarea ei este cu atît mai mică cu cît numărul perioadelor de translație $\boldsymbol{a}_i$, necesare pentru îndeplinirea acesteia, este mai mare. Cum acest număr este egal cu $G \gg 1$, rezultă că aplicarea condiției ciclice nu introduce o eroare sensibilă.

Domeniul de variație al vectorului de undă potrivit condițiilor (XXII, 6—64) și (XXII, 6—65), poartă numele de *prima zonă Brillouin*. Corespunzător, dacă vectorul de undă variază în prima zonă Brillouin, aceasta poartă numele de *vector de undă redus*. Cît privește volumul primei zone Brillouin, acesta este egal cu $\frac{(2\pi)^3}{\Omega}$.

Dat fiind că orbitalele Bloch trebuie să satisfacă condiţia ciclică, acestea vor fi normate în aşa-numitul *domeniu fundamental al cristalului*, avînd volumul egal cu $G^3\Omega$. Condiţia de normare a funcţiilor de undă de tip Bloch are forma :

$$\int_{G^3\Omega} \overset{*}{\psi}_{\boldsymbol{k}} \psi_{\boldsymbol{k}} \, \mathrm{d}\tau = \int_{G^3\Omega} |u_{\boldsymbol{k}}|^2 \mathrm{d}\tau = G^3 \int |u_{\boldsymbol{k}}|^2 \mathrm{d}\tau_0 = 1, \qquad \text{(XXII, 6—70)}$$

în care $\mathrm{d}\tau_0$ reprezintă elementul de volum al celulei elementare. Expresia completă a orbitalei Bloch compatibilă cu condiţia (XXII, 6—70) este deci :

$$\psi_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}) = \frac{1}{G^{3/2}} u_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}) \, \mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}$$

sau, întrucît $G^3 = N$,

$$\psi_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} u_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}) \mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}. \qquad \text{(XXII, 6—44')}$$

Operînd în ecuaţia (XXII, 6—62) înlocuirea amplitudinii $u_{\boldsymbol{k}}$ cu $\overset{*}{u}^{\boldsymbol{k}}$ şi a vectorului de undă $\boldsymbol{k}$ cu $-\boldsymbol{k}$, se obţine ecuaţia complex-conjugată acesteia în care valoarea proprie a energiei este tot $\varepsilon_{\boldsymbol{k}}$.

$$\varepsilon(\boldsymbol{k}) = \varepsilon(-\boldsymbol{k}). \qquad \text{(XXII, 6—71)}$$

De asemenea, mai consemnăm relaţiile evidente :

$$u_{\boldsymbol{k}} = u_{-\boldsymbol{k}} \qquad \text{(XXII, 6—72)}$$

şi

$$\varepsilon(\boldsymbol{k} + 2\pi\boldsymbol{b}_q) = \varepsilon(\boldsymbol{k}), \qquad \text{(XXII, 6—73)}$$

ultima fiind o consecinţă a faptului că stările electronului corespunzătoare vectorilor de undă $\boldsymbol{k}$ şi $\boldsymbol{k} + 2\pi\boldsymbol{b}_q$, sînt echivalente.

Să ne ocupăm în continuare de comportarea electronilor în cîmpuri periodice slabe. Această problemă poate fi rezolvată în cadrul aşa-numitei aproximaţii a electronilor cuasiliberi, potrivit căreia reţeaua determină o uşoară perturbaţie a mişcării electronului liber prin intermediul potenţialului său periodic $V(\boldsymbol{r})$. Această slabă perturbaţie poate fi redată, tratînd în dezvoltarea Fourier :

$$V(\boldsymbol{r}) = \sum_{q \neq 0} V_q \, \mathrm{e}^{2\pi\mathrm{i}\boldsymbol{b}_q\cdot\boldsymbol{r}}, \qquad \text{(XXII, 6—74)}$$

amplitudinile V_q drept infiniţi mici de ordinul unu. Considerarea primului termen al dezvoltării (XXII, 6—74) egal cu zero nu diminuează genera-

litatea rezultatelor ce se vor obține. Să mai observăm că, pentru ca membrul al doilea al relației (XXII, 6—74) să fie real, este necesar ca :

$$V_{-q} = \overset{*}{V}_q. \qquad \text{(XXII, 6—75)}$$

Amplitudinea periodic variabilă a orbitalei Bloch poate fi dezvoltată în serie Fourier după cum urmează :

$$u_k(r) = \sum_l a_l \, e^{2\pi i \boldsymbol{b}_l \cdot \boldsymbol{r}}, \qquad \text{(XXII, 6—76)}$$

în care $\boldsymbol{b}_l$ este de asemenea un vector al rețelei inverse. Ținînd seama de relațiile (XXII, 6—74) și (XXII, 6—76), ecuația (XXII, 6—62) se transcrie în forma :

$$\sum_l \frac{\hbar^2}{2m}(2\pi \boldsymbol{b}_l)^2 a_l \, e^{2\pi i \boldsymbol{b}_l \cdot \boldsymbol{r}} + \sum_l \sum_{q \neq 0} V_q a_l \, e^{2\pi i (\boldsymbol{b}_q + \boldsymbol{b}_l)\cdot \boldsymbol{r}} +$$

$$+ \sum_l \frac{\hbar^2}{m}(2\pi \boldsymbol{b}_l \cdot \boldsymbol{k}) \cdot a_l \, e^{2\pi i \boldsymbol{b}_l \cdot \boldsymbol{r}} = \sum_l \left(\varepsilon_k - \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \right) a_l . e^{2\pi i \boldsymbol{b}_l \cdot \boldsymbol{r}} . \qquad \text{(XXII, 6—77)}$$

Să operăm acum, în suma dublă din (XXII, 6—77), schimbarea indicilor de sumare l și q în $l - q$ și q. Avînd în vedere semnificațiile vectorilor rețelei reciproce, rezultă că $\boldsymbol{b}_{l-q} = \boldsymbol{b}_l - \boldsymbol{b}_q$, așa încît suma dublă se transcrie în forma :

$$\sum_l \sum_{q \neq 0} V_q \, a_l \, e^{2\pi i (\boldsymbol{b}_q + \boldsymbol{b}_l)\cdot \boldsymbol{r}} = \sum_l \sum_q V_q \, a_{l-q} \, e^{2\pi i \boldsymbol{b}_l \cdot \boldsymbol{r}} . \qquad \text{(XXII, 6—78)}$$

Ținînd seama de relația (XXII, 6—78), din ecuația (XXII, 6—77), după împărțirea cu $e^{2\pi i \boldsymbol{b}_l \cdot \boldsymbol{r}}$, se obține :

$$\left[\varepsilon_k - \frac{\hbar^2}{2m}(\boldsymbol{k} + 2\pi \boldsymbol{b}_l)^2 \right] a_l - \sum_{q \neq 0} V_q \, a_{l-q} = 0, \qquad \text{(XXII, 6—79)}$$

în care :

$$l_1, \; l_2, \; l_3 = \pm 1, \; \pm 2, \; \pm 3 \ldots\ldots$$

Rezolvarea acestui sistem de ecuații în raport cu coeficienții necunoscuți a_l fiind extrem de complicată, pentru soluționarea problemei propuse vom utiliza un procedeu ceva mai simplu. Să considerăm în acest scop, într-o primă aproximație, cazul electronului liber pentru care toți coeficienții V_q sînt nuli. În asemenea condiții, din (XXII, 6—79) rezultă :

$$\varepsilon_k - \frac{\hbar^2}{2m}(\boldsymbol{k} + 2\pi \boldsymbol{b}_l)^2 = 0. \qquad \text{(XXII, 6—80)}$$

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

sau

$$a_l = 0.$$

Cum energia electronului liber se reduce doar la energia sa cinetică,

$$\varepsilon = \frac{p^2}{2m}$$

sau, avînd în vedere relaţia lui de Broglie [1], rezultă:

$$\varepsilon = \frac{h^2}{2m\lambda^2}.$$

Întrucît, după cum s-a arătat, $k = \frac{2\pi}{\lambda}$, relaţia precedentă se transcrie în forma:

$$\varepsilon_k = \varepsilon_0(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}. \qquad \text{(XXII, 6—81)}$$

Ţinînd seama de acest rezultat, precum şi de (XXII, 6—80), obţinem:

şi
$$\left.\begin{aligned} a_0 &\neq 0, \\ a_l &= 0 \quad (l \neq 0). \end{aligned}\right\} \qquad \text{(XXII, 6—82)}$$

Pe baza condiţiei de normare a funcţiei de undă pentru electronul liber, se alege pentru coeficientul a_0 o valoare egală cu unitatea ($a_0 = 1$).

Considerînd acum, în aproximaţia următoare, electronul cuasiliber, vom pune la baza calculelor ipoteza naturală că, în acest caz, $a_{l\neq 0} \neq 0$. Pe baza sistemului (XXII, 6—79), luînd în considerare numai infiniţi mici de ordinul unu (reţinînd deci din suma ce figurează în acest sistem doar termenul cu $l = q$), şi ţinînd seama de relaţia (XXII, 6—81), rezultă:

pentru
$$\left.\begin{aligned} a_l &= -\frac{m}{2\pi\hbar^2}\frac{V_l}{b_l^2 + b_l \cdot k} \\ l &\neq 0 \end{aligned}\right\}. \qquad \text{(XXII, 6—83)}$$

Evident, energia electronului cuasiliber trebuie să difere foarte puţin de energia electronului liber, printr-o cantitate ε' ce are semnificaţia unei energii de perturbaţie.

$$\varepsilon_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \varepsilon'. \qquad \text{(XXII, 6—84)}$$

[1] Vol. I, 1, p. 244.

Ținînd seama de relațiile (XXII, 6—83) și (XXII, 6—84), sistemul (XXII, 6—79) ia forma:

$$\varepsilon' a_l + V_l = \sum_{q \neq 0} V_q a_{l-q}. \qquad \text{(XXII, 6—85}$$

Pentru a nu opera cu infiniți mici de ordin superior, în ecuația (XXII, 6—85), vom pune $l = 0$, astfel încît:

$$\varepsilon' = \sum_{q \neq 0} V_q a_{-q}. \qquad \text{(XXII, 6—86)}$$

Avînd în vedere relația (XXII, 6—75), schimbînd însumarea în raport cu q printr-o însumare în raport cu $-q$ și ținînd seama de relația (XXII, 6—83), rezultă:

$$\varepsilon' = -\frac{m}{2\pi\hbar^2} \sum_{q \neq 0} \frac{|V_q|^2}{\pi b_q^2 + (\boldsymbol{b}_q \cdot \boldsymbol{k})}. \qquad \text{(XXII, 6—87)}$$

Dacă numitorul relației (XXII, 6—87) tinde către zero, adică:

$$\pi b_q^2 + (\boldsymbol{b}_q \cdot \boldsymbol{k}) \to 0, \qquad \text{(XXII, 6—88)}$$

energia de perturbație ε' încetează a reprezenta o mică corecție față de energia electronului liber și determină abateri importante ale energiei ε_k față de valorile calculate pe baza relației (XXII, 6—81). Condiția (XXII, 6—88) determină o valoare sensibil diferită de zero și pentru coeficientul a_q, obținut din relația (XXII, 6—83), pentru $l = q$. Avînd în vedere similitudinea relațiilor (XXII, 6—28) și (XXII, 6—88), urmează că dacă vectorul $\boldsymbol{k}$ satisface condiția (XXII, 6—88), pentru un vector al rețelei reciproce $\boldsymbol{b}_q$, mișcarea aproape liberă a electronului suferă o perturbație importantă, avînd caracterul unei reflexii Bragg a undei sale asociate pe un plan atomic perpendicular pe vectorul $\boldsymbol{b}_q$. Dacă este îndeplinită condiția (XXII, 6—88) și amplitudinea V_q are o valoare diferită de zero, întrucît numai coeficienții a_q și a_0 au valori semnificative, sistemul (XXII, 6—79) se reduce la următorul sistem de două ecuații algebrice liniare și omogene în raport cu coeficienții necunoscuți a_0 și a_q:

$$\left[\varepsilon_k - \frac{\hbar^2 \boldsymbol{k}^2}{2m}\right] a_0 = V_q a_q,$$

$$\left[\varepsilon_k - \frac{\hbar^2}{2m}(\boldsymbol{k} + 2\pi\, \boldsymbol{b}_q)^2\right] a_q = V_q a_0. \qquad \text{(XXII, 6—89)}$$

BCU IAȘI CENTRU UNIVERSITY LIBRARY

Pentru ca acest sistem să admită soluții diferite de soluțiile banale, este necesar ca determinantul coeficienților să se anuleze, adică:

$$\begin{vmatrix} \varepsilon_k - \frac{\hbar^2 k^2}{2m} & -V_{-q} \\ -V_q & \varepsilon_k - \frac{\hbar^2}{2m}(k + 2\pi b_q)^2 \end{vmatrix} = 0. \quad \text{(XXII, 6—90)}$$

În urma dezvoltării determinantului, ținînd seama de relația (XXII,6—75), se obține:

$$\varepsilon_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \pm |V_q|. \quad \text{(XXII, 6—91)}$$

Pentru valori ale vectorului de undă, k, astfel alese încît condiția (XXII, 6—88) să fie satisfăcută, energia electronului prezintă discontinuități egale cu $2|V_q|$.

În cazul unidimensional, $b_q = \frac{q}{a}$, astfel încît condiția (XXII, 6—88) capătă forma simplă:

$$\pi \frac{q^2}{a^2} + \frac{kq}{a} = 0, \quad \text{(XXII, 6—92)}$$

de unde, întrucît q poate lua valori întregi pozitive și negative,

$$k = k_q = \pm \frac{\pi}{a} q \quad (q = 1, 2, 3, \ldots). \quad \text{(XXII, 6—93)}$$

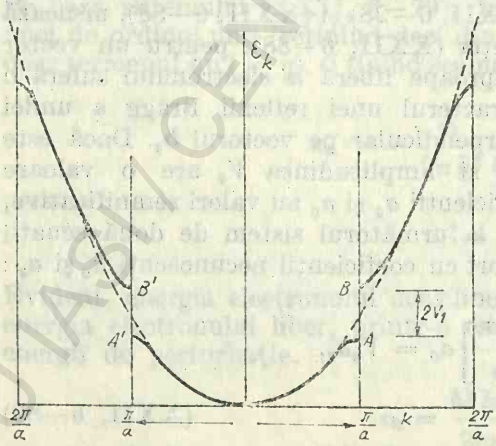


Fig. XXII—7. — Dependența energiei electronului de numărul de undă în cazul unidimensional.

Pentru valori ale numărului de undă k diferite de k_q, energia ε' este neglijabilă, astfel încît, avînd în vedere relația (XXII, 6—84), energia electronului liber este practic egală cu energia electronului cuasiliber. Abateri importante ale energiei electronului cuasiliber față de energia electronului liber se înregistrează pentru valorile numărului de undă k_q ce satisfac condiția (XXII, 6—93). Cele afirmate sînt redate sub formă grafică în figura XXII—7. Curba punctată redă dependența parabolică a energiei electronului liber de numărul de

undă k, potrivit relației (XXII, 6—81). Corespunzător, curba plină redă dependența energiei electronului cuasiliber de numărul de undă k, potrivit relației (XXII, 6—91). Se observă clar discontinuitățile pe care această curbă le prezintă pentru valorile $k = k_q$ ale numărului de undă ce satisfac condiția (XXII, 6—93). Forma simetrică a curbei corespunzătoare electronului liber, asociată cu condiția (XXII, 6—71), justifică alegerea primei

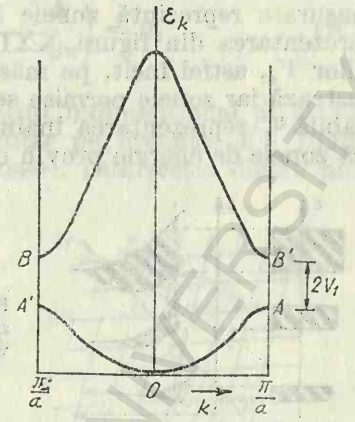


Fig. XXII—8. — Schema zonelor reduse de energie ale electrodului cuasiliber.

zone Brillouin în domeniul de variație al numărului de undă cuprins între $-\frac{\pi}{a}$ și $+\frac{\pi}{a}$. Domeniul de variație al numărului de undă, definit prin inegalitățile:

$$-\frac{2\pi}{a} < k < -\frac{\pi}{a} \quad \text{și} \quad \frac{\pi}{a} < k < \frac{2\pi}{a},$$

poartă numele de *a doua zonă Brillouin*. Corespunzător, domeniul de variație a numărului de undă, definit prin inegalitățile:

$$-\frac{3\pi}{a} < k < -\frac{2\pi}{a} \quad \text{și} \quad \frac{2\pi}{a} < k < \frac{3\pi}{a},$$

poartă numele de *a treia zonă Brillouin* etc. Avînd în vedere condiția (XXII, 6—64), putem să reducem toate valorile energiei electronului cuasiliber la valori situate în prima zonă Brillouin. Se obține în acest mod așa-numita *schemă a zonelor reduse*, redată în figura XXII—8. Practic, pentru a obține schema zonelor reduse, fiecare punct al curbei corespunzătoare

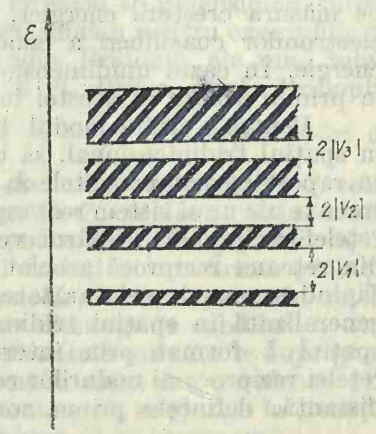


Fig. XXII—9. — Zone de energie electronică permise și interzise.

electronului cuasiliber din figura XXII—7 ce redă schema extinsă a zonelor de energie, este deplasat paralel cu axa numerelor de undă, cu un număr întreg de $\frac{2\pi}{a}$ pînă ce intră în prima zonă Brillouin. Zonele permise şi interzise de energie ale electronilor pot fi redate şi printr-o reprezentare curent utilizată în spectroscopie, după cum se arată în figura XXII—9. Zonele haşurate de energie reprezintă zonele permise, iar porţiunile nehaşurate reprezintă zonele interzise, avînd lărgimea egală cu $2|V|_q$. Reprezentarea din figura XXII—9 presupune convergenţa seriei amplitudinilor V_q, astfel încît, pe măsura creşterii energiei, zonele interzise se îngustează iar zonele permise se lărgesc. Deşi această convergenţă este discutabilă [1], reprezentarea înainte menţionată se justifică dacă se consideră că zonele de energie provin din nivelele de energie ale atomilor

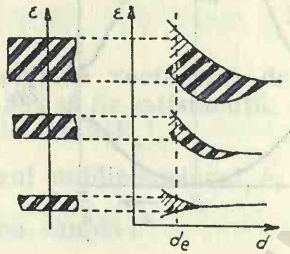


Fig. XXII—10. — Formarea zonelor din nivelele atomilor individuali, în urma comasării acestora într-o reţea cristalină.

individuali. În urma comasării în cristal a N atomi, nivelele lor energetice individuale se despică, formînd o zonă ce conţine N subnivele (figura XXII—10). Despicarea este cu atît mai puternică şi, ca atare, zona este cu atît mai largă, cu cît interacţia dintre electronii aparţinînd diferiţilor atomi este mai puternică. Cum interacţia este cu atît mai puternică cu cît electronii sînt mai periferici şi delocalizaţi, urmează că zonele permise de energie sînt cu atît mai largi cu cît energia este mai mare. Corespunzător, pe măsura creşterii energiei, zonele interzise se contractă. Aproximaţia electronilor cuasiliberi a condus deci la teoria zonelor sau benzilor de energie. În cazul unidimensional, s-au regăsit unele rezultate prezentate în primul volum al acestei lucrări [2].

Pentru a arăta modul în care pot fi construite zonele Brillouin în spaţiul tridimensional, să observăm că ecuaţia (XXII, 6—88), liniară în raport cu componentele k_x, k_y şi k_z ale vectorului de undă după cele trei axe ale unui sistem rectangular, determină un plan în spaţiul k (spaţiul reţelei reciproce). Fiecărui vector al reţelei reciproce, deci fiecărui nod din reţeaua reciprocă asociat acestuia, îi corespunde un asemenea plan. Ţinînd seama de cele arătate, definiţia zonelor Brillouin poate fi acum generalizată în spaţiul tridimensional al reţelei reciproce. Poliedrul din spaţiul k format prin intersecţia planelor corespunzătoare vectorilor reţelei reciproce ai nodurilor ce înconjură originea ($k = 0$) la cea mai mică distanţă, defineşte prima zonă Brillouin. Regiunea din spaţiul reţelei

[1] J. M. Ziman, „Prinţipî teorii tverdogo tela", Moskva, 1966, p. 97.
[2] Vol, I, 1, p. 496—502.

reciproce cuprinsă între suprafaţa primei zone Brillouin şi poliedrul format prin intersecţia planelor corespunzătoare vectorilor reţelei reciproce ai nodurilor ce înconjură originea la distanţa imediat următoare, constituie a doua zonă Brillouin, ş.a.m.d. Odată definite zonele Brillouin tridimensionale, se poate indica un procedeu de construire a acestora. În acest scop, să reluăm condiţia (XXII, 6—88) în varianta:

$$b_q \cdot \left(\frac{b_q}{2} + \frac{k}{2\pi} \right) = 0, \qquad \text{(XXII, 6—88')}$$

potrivit căreia vectorul b_q, în spaţiul bidimensional al reţelei reciproce (figura XXII—11) este perpendicular pe dreapta MN (planul MN în cazul reţelei reciproce tridimensionale). Intersecţia dintre planul MN şi

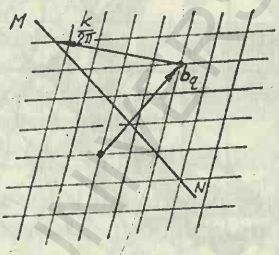


Fig. XXII—11. — Reprezentarea geometrică a condiţiei (XXII, 6—88') în spaţiul bidimensional al reţelei inverse.

vectorul reţelei inverse b_q se găseşte la mijlocul acestuia. Ţinînd seama de cele arătate, zonele Brillouin tridimensionale se construiesc unind originea reţelei reciproce ($k = 0$) cu nodurile acesteia şi ducînd dreptele (planele) perpendiculare pe mijlocul acestor segmente. În figura XXII—12 sînt redate primele zece zone Brillouin astfel construite pentru o reţea pătratică plană. Spre deosebire de cazul unidimensional, în care diferitele zone de energie permise sînt separate prin zone interzise, în cazul bidimensional prezentat în figura XXII—12, ca şi în cazul tridimensional, diferitele zone se pot suprapune. Într-adevăr, să examinăm pentru exemplificare curbele de egală energie din primele două zone Brillouin ale unei reţele pătratice bidimensionale (figura XXII—13) [1]. Prima zonă Brillouin, delimitată de dreptele (planele) $k_x = \pm \frac{\pi}{a}$, $k_y = \pm \frac{\pi}{a}$, conţine stări de energii superioare (cum este cea redată de curba izoenergetică *5*) celor din zona imediat următoare (curba izoenergetică *4*), cu alte cuvinte, există o suprapunere între zone. Acest fenomen poate fi înţeles pornind de la nivelele discrete ale electronilor în atomii izolaţi şi urmărind evoluţia acestora (despicarea în zone şi lărgirea zonelor) la comasarea în reţea. În figura XXII—10 s-a redat un caz în care distanţa de echilibru a atomilor în reţea are o astfel de valoare, încît diferitele zone nu se suprapun. Dacă însă distanţa de echilibru dintre atomi în reţea are o valoare atît de mică încît despicarea în zonă este mai pronunţată, se ajunge la situaţia în care zonele se lărgesc atît de mult încît ajung să se suprapună.

[1] V. Sergiescu, op. cit., p. 72.

În încheierea acestui paragraf, să observăm că, dată fiind proveniența zonelor din nivelele energetice ale electronilor în atomi izolați, numărul de stări distincte (dar foarte apropiate) cuprinse într-o zonă este egal cu $2N$ pentru nivele atomice nedegenerate și $2Ng$ pentru nivele atomice cu gradul de degenerare orbitală egal cu g. Cele arătate evidențiază faptul că la comasarea atomilor individuali într-o rețea cristalină, numărul stărilor se conservă.

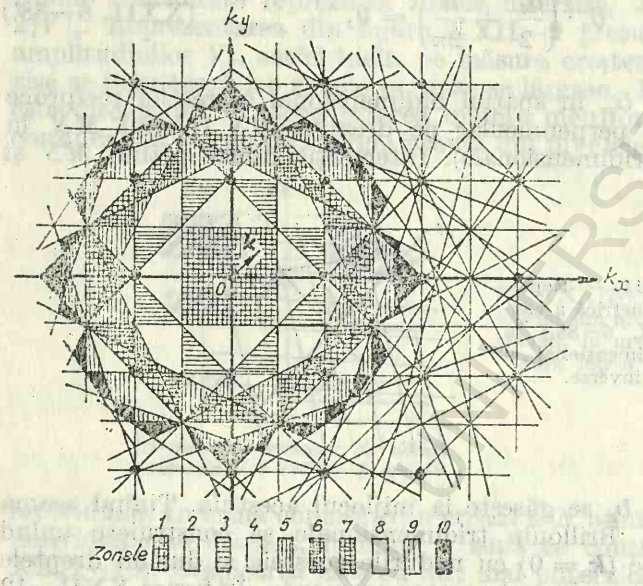


Fig. XXII—12. — Primele zone Brillouin ale unei rețele pătratice plane.

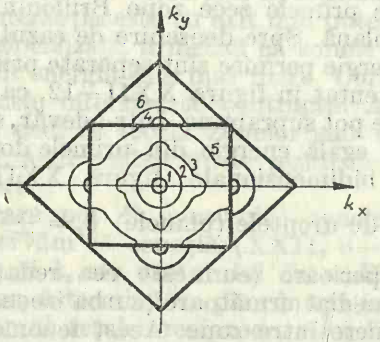


Fig. XXII—13. — Curbe izoenergetice în primele două zone Brillouin ale unei rețele pătratice plane.

6.2.5. CRITERIUL GENERAL AL CONDUCTIBILITĂȚII ELECTRICE

Să considerăm un corp solid la 0°K, cu o structură zonală constînd din benzi (zone) integral ocupate și integral vacante permise, separate prin porțiuni interzise. Benzile permise integral vacante pot fi considerate ca provenind din nivelele electronice ale stărilor excitate vacante ale atomilor izolați. Un cîmp electric aplicat unui asemenea corp solid nu poate să dea naștere unui curent electric. Într-adevăr, stările electronice dintr-o

bandă fiind integral ocupate, electronii nu pot fi promovaţi pe nivele superioare din cauza restricţiilor impuse de principiul lui Pauli şi impulsul lor nu poate să varieze nici în prezenţa cîmpului aplicat. Conchidem deci că un corp solid, caracterizat prin zone permise de energie integral ocupate, benzile permise corespunzătoare valorilor superioare ale energiei fiind vacante, este un izolator din punctul de vedere al conductibilităţii electrice. Zonele de energie joasă ce provin din nivelele energetice ale electronilor interiori fiind în orice caz integral ocupate, discuţia referitoare la ocuparea parţială sau integrală se reduce la zonele provenite din nivelele electronice periferice ale atomilor. Ultima bandă integral ocupată ce provine din electronii de valenţă ai atomilor individuali poartă numele de *bandă de valenţă* sau *bandă normală* [1]. Banda vacantă de energii permise imediat următoare poartă numele de *bandă (zonă) de conducţie*. Un izolator este deci un corp solid cu banda de valenţă integral ocupată.

Corpurile solide la care ultima bandă ocupată este parţial ocupată poartă numele de *conductori metalici*.

Conductibilitatea electrică a solidelor este deci condiţionată de ocuparea parţială a zonelor de energie.

La temperaturi diferite de 0°K, criteriul de conductibilitate prezentat îşi păstrează valabilitatea cu singura deosebire că, acum, tranziţia electronilor din banda normală în banda de conducţie poate avea loc cu probabilitatea $e^{-\frac{U}{kT}}$, în care U este lărgimea zonei interzise. Calculele de detaliu au arătat că dacă $U < 2 - 3$ eV [2], această probabilitate capătă valori semnificative. În asemenea condiţii, zona de conducţie se populează parţial prin depopularea parţială a zonei de valenţă. Potrivit criteriului înainte prezentat, solidul cu o asemenea structură zonală va prezenta conductibilitate electrică. Corpurile solide avînd o astfel de structură zonală încît porţiunea de energii interzise dintre banda de valenţă şi banda de conducţie satisface condiţia $U < 2-3$ eV, poartă numele de *semiconductori intrinseci*. În figura XXII—14 se redau schemele zonale ale unui izolator sau semiconductor intrinsec (cazul *a*) şi ale unui conductor metalic (cazul *b*).

Criteriul prezentat prevede un caracter metalic pentru solidele formate din atomi care, în stare izolată, posedă un electron

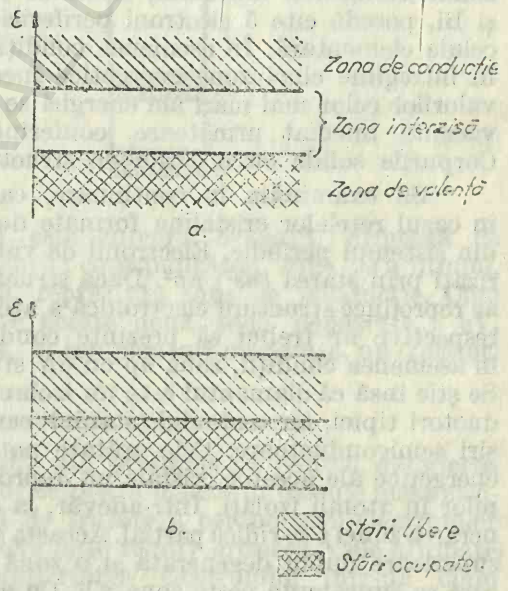


Fig. XXII—14. — Zonele periferice pentru izolatori sau semiconductori intrinseci (*a*) şi conductori metalici (*b*).

[1] V. Sergiescu, op. cit., p. 177.
[2] P. Kireev, op. cit., p. 151.

pe ultimul nivel ocupat. Într-adevăr, cristalele metalelor alcaline provin din atomi avînd pe ultimul nivel ocupat un electron în starea ns. Prin comasarea în rețea, acest nivel se despică într-o bandă cu $2N$ stări, din care N sînt ocupate. Ocuparea parțială a benzii ns explică conductibilitatea metalică a acestor solide. În mod asemănător, se poate justifica conductibilitatea metalică a cuprului, argintului și aurului. Caracterul metalic al elementelor din grupa a III-a a sistemului periodic se datorește faptului că atomii acestora posedă trei electroni de valență, din care unul se găsește în starea np. În urma comasării în rețea, din nivelul np în șase stări energetice din care numai una este ocupată, se formează banda np ce conține $6N$ stări din care doar N sînt ocupate. În ce privește atomii elementelor alcalino-pămîntoase, deși aceștia posedă doi electroni periferici în starea ns evident integral ocupată, prin comasarea lor în rețea rezultă solide metalice. Fenomenul se explică prin acoperirea zonelor, după cum se arată în figura XXII—15. Stările ocupate ale zonei inferioare se suprapun peste stările zonei superi-

Fig. XXII—15. — Acoperirea zonelor energetice.

oare, populînd-o parțial și conferind în acest mod conductibilitate metalică solidului ce prezintă o astfel de structură. O mențiune specială merită conductibilitatea arsenului, stibiului și bismutului. Elementele As, Sb și Bi, posedă cîte 5 electroni periferici, dar cristalizează cu doi atomi în celula elementară. În asemenea condiții, cei zece electroni ocupă aproape în întregime cinci zone energetice (nedegenerate). Zona corespunzătoare valorilor celor mai mari ale energiei se suprapune foarte puțin peste zona vacantă imediat următoare, conferind cristalelor însușiri conductoare. Corpurile solide cu o astfel de structură poartă numele de *semimetale*.

Să examinăm în continuare, caracterul conductibilității electrice în cazul rețelelor cristaline formate de atomii elementelor grupei a IV-a din sistemul periodic. Electronii de valență ai acestor atomi sînt caracterizați prin starea $(ns^2)\ np^2$. Dacă structura zonală a electronilor din rețea ar reproduce structura electronică a atomilor individuali, atunci cristalele respective ar trebui să prezinte conductibilitate metalică. Într-adevăr, în asemenea condiții, zona np cu $6N$ stări ar avea doar $2N$ stări ocupate. Se știe însă că diamantul este un izolant, germaniul și siliciul sînt semiconductori tipici, iar α-staniul (staniul cenușiu) prezintă de asemenea însușiri semiconductoare. Cele arătate pot fi explicate prin aceea că zonele energetice ale acestor cristale nu reproduc nivelele energetice ale electronilor în atomii izolați. Într-adevăr, la comasarea atomilor în rețea, degenerarea zonei p se ridică parțial. Aceasta se dedublează într-o zonă p de energii superioare dublu degenerată și o zonă de energii inferioare nedegenerată care se suprapune peste zona s [1]. Cu alte cuvinte, starea atomilor izolați $(ns^2)\ np^2$, a generat în rețea două zone, avînd fiecare cîte $4N$ stări. Cei $4N$ electroni ai rețelei ocupă integral zona de energii inferioare, zona urmă-

[1] P. Kireev, op. cit., p. 153.

toare rămînînd vacantă. Porţiunea interzisă dintre aceste două zone fiind mai mică decît kT, structura zonală prezentată justifică însuşirile semiconductoare ale cristalelor formate din atomii menţionaţi ai elementelor grupei a IV-a. Porţiunea de energii interzise dintre cele două zone se îngustează în seria siliciu, germaniu, staniu. Fenomenul este firesc, avînd în vedere că lărgimea zonei interzise este cu atît mai mică, cu cît caracterul metalic se accentuează.

Exemplele citate pînă acum s-au referit la solidele elementare. Să dăm în continuare un exemplu de structură zonală a unei combinaţii chimice. În acest scop, să considerăm fluorura de litiu. Formulele electronice ale atomilor de litiu şi fluor sînt respectiv:

$$\mathrm{Li} - (1s^2)2s^1$$

$$\mathrm{F} - (1s^2)\ (2s^2)\ 2p^5.$$

Nivelul $2s$ — al litiului are o energie superioară nivelului $2p$ al fluorului[1]. Într-adevăr, dată fiind valoarea mare a electronegativităţii fluorului, detaşarea electronului de pe nivelul $2p$ al fluorului pe nivelul $2s$ al litiului necesită un consum apreciabil de energie. După cum se arată în figura XXII—16, la comasarea atomilor de fluor şi litiu într-o reţea ionică, poziţia reciprocă a zonelor de energie reproduce pe cea a nivelelor atomilor

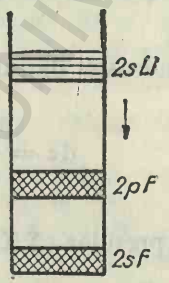


Fig. XXII—16. — Structura zonală a cristalului de LiF.

izolaţi. Cum zona $2p$ a fluorului este integral ocupată, urmează că aceasta joacă rol de zonă de valenţă; corespunzător, zona $2s$ a litiului, situată deasupra zonei de valenţă, reprezintă zona de conducţie. Cum valoarea porţiunii interzise dintre aceste două zone depăşeşte 2 eV, urmează că fluorura de litiu este, la temperaturi moderate, un izolator.

6.2.6. MASA EFECTIVĂ A ELECTRONULUI ÎN REŢELE CRISTALINE

În consideraţiile de pînă acum, am presupus că pentru descrierea proprietăţilor electronilor în cristale se poate utiliza în calcule masa electronului liber, m. Această manieră de tratare a comportării electronilor în reţele cristaline reprezintă o aproximaţie relativ grosieră. Cele afirmate pot fi justificate, considerînd comportarea electronilor într-un cîmp electric exterior, în două reţele cu valori diferite ale distanţelor de echilibru dintre atomi. Fie d_1 şi d_2 aceste distanţe. Să presupunem că $d_1 > d_2$. Electronii reţelei în care atomii sînt separaţi prin distanţa d_1 se accele-

[1] G. S. Jdanov, op. cit., p. 221.

reazã în cîmp mult mai puţin decît electronii din reţeaua în care atomii sînt separaţi prin distanţa d_2 [1]. Într-adevăr, în primul caz, acoperirea funcţiilor de undă ale electronilor este redusă, fapt care imprimă electronilor un caracter mai pronunţat de localizare şi, în mod corespunzător, o acceleraţie mai mică în cîmpul exterior. Fiind vorba de acelaşi cîmp exterior aplicat şi, ca atare, de aceeaşi forţă exterioară care solicită electronii, totul se petrece ca şi cum, în primul caz, masa inertă a acestor corpuscule este mai mare. Pe baza celor arătate, rezultă necesitatea de a atribui electronului din reţeaua cristalină o masă efectivă, m^*, diferită de masa m a electronului liber. Pentru definirea cantitativă a masei efective, să examinăm mai îndeaproape accelerarea unui electron sau, mai exact, a unui pachet de unde electronice cu stări apropiate de cele descrise prin numărul de undă k, într-un cîmp electric exterior de intensitate E [2]. Energia $\mathrm{d}\varepsilon$, acumulată de electron în intervalul de timp $\mathrm{d}t$, este dată de expresia:

$$\mathrm{d}\varepsilon = eEv_g\,\mathrm{d}t, \qquad \text{(XXII, 6—94)}$$

în care v_g este viteza de grup definită cu ajutorul relaţiei [3]:

$$v_g = \frac{1}{\hbar}\frac{\mathrm{d}\varepsilon}{\mathrm{d}k}. \qquad \text{(XXII, 6—95)}$$

Avînd în vedere această definiţie, rezultă:

$$\mathrm{d}\varepsilon = \frac{\mathrm{d}\varepsilon}{\mathrm{d}k}\mathrm{d}k = \hbar\, v_g\,\mathrm{d}k. \qquad \text{(XXII, 6—96)}$$

Din comparaţia expresiilor (XXII, 6—94) şi (XXII, 6—96), urmează că:

$$\frac{\mathrm{d}k}{\mathrm{d}t} = \frac{eE}{\hbar}. \qquad \text{(XXII, 6—97)}$$

Derivînd în raport cu timpul în (XXII, 6—95), se obţine:

$$\frac{\mathrm{d}v_g}{\mathrm{d}t} = \frac{1}{\hbar}\frac{\mathrm{d}^2\varepsilon}{\mathrm{d}k^2}\frac{\mathrm{d}k}{\mathrm{d}t} \qquad \text{(XXII, 6—98)}$$

sau, ţinînd seama de relaţia (XXII, 6—97),

$$\frac{\mathrm{d}v_g}{\mathrm{d}t} = \frac{eE}{\hbar^2}\frac{\mathrm{d}^2\varepsilon}{\mathrm{d}k^2}. \qquad \text{(XXII, 6—99)}$$

---

[1] Ch. A. Wert, R. M. Thomson, op. cit., p. 216.
[2] Ch. Kittel, „Vvedenie v fiziku tverdogo tela", Moskva, 1957, p. 340.
[3] E. V. Spolski, „Atomnaia Fizika", I, Moskva, Leningrad, 1951, p. 385.

Comparînd acest rezultat cu expresia analoagă valabilă pentru interacţia dintre electronul liber şi un cîmp de aceeaşi intensitate

$$\frac{dv}{dt} = \frac{eE}{m}, \qquad \text{(XXII, 6—100)}$$

rezultă că acceleraţia electronului din reţeaua cristalină poate fi redată formal printr-o ecuaţie de tip (XXII, 6—100) în care, în locul masei m. figurează masa efectivă $\overset{*}{m}$ a electronului, definită prin relaţia:

$$\overset{*}{m} = \hbar^2 \frac{1}{\frac{d^2\varepsilon}{dk^2}}. \qquad \text{(XXII, 6—101)}$$

Relaţia (XXII, 6—101) reprezintă expresia scalară a masei efective. Tratarea generală a accelerării electronilor din cristale conduce la o expresie tensorială a masei efective [1].

Analiza expresiei (XXII, 6—101) arată că masa efectivă este cu atît mai mică, cu cît dependenţa $\varepsilon = \varepsilon(k)$ este mai accentuată, adică cu cît lărgimea zonei permise este mai mare (figura XXII—7). Din aceeaşi expresie se poate trage concluzia că semnul masei efective depinde de forma curbei $\varepsilon = \varepsilon(k)$. Într-adevăr, atunci cînd concavitatea acestei curbe (figura XXII—7) este îndreptată spre valori pozitive ale energiei, $\frac{d^2\varepsilon}{dk^2} > 0$, şi masa efectivă este pozitivă. Dacă, dimpotrivă, concavitatea curbei $\varepsilon = \varepsilon(k)$ este îndreptată spre valori negative ale energiei, masa efectivă este negativă. Ţinînd seama de cele arătate şi de forma curbei din figura XXII—7, urmează că în domeniul de energii din apropierea limitei inferioare a zonelor, masa efectivă este pozitivă, iar în domeniul de energii din apropierea limitei superioare a acestora, masa efectivă este negativă. Pe baza celor arătate, rezultă că purtătorii electronici de sarcină, caracterizaţi prin valori negative ale masei efective, se deplasează într-un cîmp electric exterior, ca şi cum ar avea cîte o sarcină pozitivă. Asemenea cuasiparticule, cu masă efectivă negativă şi sarcină electrică pozitivă, poartă numele de *găuri*. Din punctul de vedere al ocupării stărilor, ţinînd seama de criteriul de conductibilitate prezentat în paragraful precedent, precum şi de consideraţiile anterioare referitoare la porţiunile din zone în care masa efectivă este negativă, urmează că găurile reprezintă de fapt stări electronice libere, situate la limita superioară a zonei de valenţă.

6.2.7. INFORMAŢII EXPERIMENTALE ASUPRA STRUCTURII ZONALE

Structura zonală a corpului solid poate fi investigată pe cale experimentală. Menţionăm în continuare două procedee experimentale pentru stabilirea structurii şi determinarea masei efective.

---

[1] P. Kireev, op. cit., p. 63.

Spectrele de raze X. Spectrele de raze X se produc, după cum s-a arătat în volumul I,1, prin ionizarea din profunzime a atomilor în urma bombardamentului electronic şi tranziţii ale electronilor de pe nivelele energetice superioare pe nivelele inferioare deficitare[1]. Cum nivelele inferioare de energie, la comasarea atomilor în reţea, se păstrează practic ca atare (nu se despică), rezultă că lărgimea unei linii din spectrul de raze X reproduce practic lărgimea zonei electronice de pe care a avut loc emisia. Pentru exemplificare, în figura XXII—17 se compară tranziţia $3s \rightarrow 2p$ în sodiu cristalin şi în vapori de sodiu[2]. Se observă că, în vaporii de sodiu, acestei tranziţii îi corespunde o frecvenţă unică, pe cînd în cazul sodiului metalic se obţine un domeniu de frecvenţe care, practic, redă structura zonei $3s$, atît din punctul de vedere al lărgimii sale, cît şi al densităţii stărilor (numărul stărilor într-o zonă corespunzătoare unui interval de energii egal cu unitatea). Valoarea lărgimii zonei $3s$ a sodiului astfel obţinută este egală cu 2,5 eV[3].

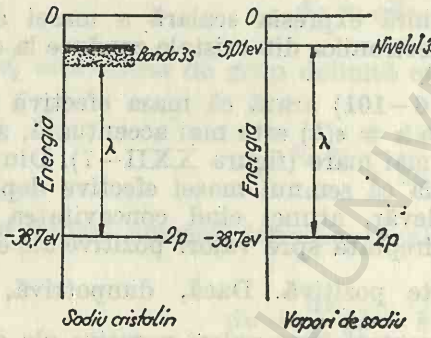


Fig. XXII—17. — Tranziţiile $3s \rightarrow 2p$ în sodiul cristalin şi vaporii de sodiu.

Rezonanţa ciclotronică[3,4]. Dacă se plasează într-un cîmp magnetic H un electron cuasiliber sau o gaură de masă efectivă egală cu m^*, aceste corpuscule execută într-un plan perpendicular pe cîmpul magnetic traiectorii circulare, avînd raza egală cu

$$r = \frac{v_1}{\omega_c}, \qquad \text{(XXII, 6—102)}$$

în care frecvenţa (pulsaţia) ciclotronică, ω_c, este dată de relaţia :

$$\omega_c = \frac{eH}{m^* c}; \qquad \text{(XXII, 6—103)}$$

iar v_1 reprezintă componenta vitezei particulei într-un plan perpendicular pe cîmpul magnetic. Termenii de rezonanţă ciclotronică şi frecvenţă ciclotronică se pot justifica prin faptul că, în ciclotron, particulele încărcate

[1] Vol. I, 1, p. 183.
[2] Ch. A. Wert, R. M. Thomson, op. cit., p. 223.
[3] Ch. A. Wert, R. M. Thomson, op. cit., p. 224.
[4] A. I. Anselm, op. cit., p. 236, 170.

se rotesc cu frecvenţe date de relaţia (XXII, 6—103) [1]. Frecvenţa ciclotronică poate fi determinată cu ajutorul unui cîmp electromagnetic variabil care oscilează într-un plan perpendicular pe cîmpul magnetic. La coincidenţa frecvenţei acestui cîmp cu frecvenţa ciclotronică se înregistrează o absorbţie de rezonanţă. Cunoscînd frecvenţa ciclotronică care este tocmai această frecvenţă de rezonanţă, pe baza formulei (XXII, 6—103), se poate evalua masa efectivă. Modificarea orientării cîmpului magnetic faţă de axele cristalului conduce, în anumite cazuri, la valori diferite ale maselor efective. Astfel, în cazul germaniului, s-au obţinut următoarele valori ale masei efective în raport cu axele principale: $m_1 = m_2 = 1{,}58m$, $m_3 = 0{,}082\ m$. Corespunzător, pentru siliciu s-a găsit:

$$m_1 = m_2 = 0{,}98m, \qquad m_3 = 0{,}19m,$$

m fiind masa electronului liber ($m = 9{,}1 \cdot 10^{-28}$g).

6.3. NIVELUL FERMI

Un nivel energetic deosebit de important pentru descrierea proprietăţilor corpurilor solide este nivelul Fermi. Acesta poate fi introdus pe baza formulei de distribuţie a energiei din statistica Fermi-Dirac stabilită în § VI, 4

$$N_i = \frac{g_i}{Be^{\frac{\varepsilon_i}{kT}} + 1}. \qquad \text{(XXII, 6—104)}$$

Să introducem acum funcţia de distribuţie a energiei, f_i, definită ca probabilitatea de ocupare a unei stări cuantice:

$$f_i = \frac{N_i}{g_i} \qquad \text{(XXII, 6—105)}$$

sau, ţinînd seama de relaţia (XXII, 6—104),

$$f_i = \frac{1}{Be^{\frac{\varepsilon_i}{kT}} + 1}. \qquad \text{(XXII, 6—106)}$$

Constanta B trebuie să aibă forma $e^{\frac{\text{energie}}{kT}}$. Să punem:

$$B = e^{-\frac{\varepsilon_F}{kT}}, \qquad \text{(XXII, 6—107)}$$

[1] E. V. Spolski, „Fizica atomică", II, Bucureşti, 1953, p. 340.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

în care energia ε_F astfel introdusă reprezintă energia sau nivelul Fermi. Ţinînd seama de relaţia (XXII, 6—107) şi omiţînd în continuare indicele i, funcţia de distribuţie (XXII, 6—106) ia forma:

$$f = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon - \varepsilon_F}{kT}} + 1}, \qquad \text{(XXII, 6—108)}$$

Să considerăm acum un sistem de electroni la 0°K. Pentru energii inferioare nivelului Fermi, $f = 1$, iar pentru $\varepsilon > \varepsilon_F$, $f = 0$. Dependenţa funcţiei de distribuţie f de energia ε la 0°K este redată grafic în figura XXII—18

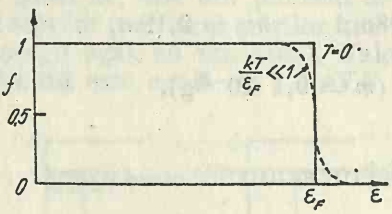


Fig. XXII—18. — Dependenţa funcţiei de distribuţie Fermi-Dirac de energie.

(curba plină). Nivelul Fermi ε_F este deci un nivel limită sub care toate stările energetice sînt ocupate şi deasupra căruia toate stările sînt libere. La temperaturi diferite de 0°K, nivelul Fermi îşi păstrează practic semnificaţia de nivel limită, întrucît doar un număr mic de stări cu energii foarte apropiate de acesta şi inferioare lui se eliberează, populînd un număr foarte mic de stări cu energii superioare. Dependenţa funcţiei de distribuţie f de energia ε în asemenea condiţii este asemănătoare cu cea de la 0°K, cu singura diferenţă că, în jurul valorii ε, este redată de curba punctată din figura XXII—18. Distribuţia electronilor se numeşte *degenerată* la temperaturi joase, pentru $kT_F \ll \varepsilon_F$, şi *nedegenerată* la temperaturi ridicate, pentru $kT \gg \varepsilon_F$.

Deoarece în reţele cristaline, proprietăţile de gaze Fermi caracteristice sistemelor de electroni sînt modulate de structura zonală, în semiconductori şi izolatori nivelul Fermi se găseşte la jumătatea porţiunii interzise dintre banda normală şi banda de conducţie. Această afirmaţie urmează a fi demonstrată într-unul din capitolele următoare. În ce priveşte poziţia nivelului Fermi în metale, aceasta coincide, prin definiţie, cu poziţia ultimului nivel ocupat.

O altă semnificaţie a nivelului Fermi este aceea de potenţial electrochimic al electronului. Prin definiţie, această mărime este potenţialul termodinamic (energia liberă) al unui electron şi reprezintă variaţia energiei libere a gazului electronic la adăugarea unei asemenea particule. Noua semnificaţie a nivelului Fermi poate fi justificată pe baza prelucrării unor rezultate obţinute în cadrul statisticii Fermi-Dirac şi a unor definiţii generale din termodinamică [1]. Să considerăm un sistem de N electroni pentru care, după cum s-a arătat în paragraful VI, 4,

$$N = \Sigma\, N_i,$$

$$E = \Sigma\, N_i \varepsilon_i.$$

[1] N. B. Hannay, „Poluprovodniki", Moskva, 1962, p. 44.

Prin definiție, energia liberă a acestui sistem este dată de relația generală :

$$A = E - TS, \qquad \text{(XXII, 6—109)}$$

în care entropia sistemului S poate fi calculată cu ajutorul formulei lui Boltzmann-Planck :

$$S = k \ln W, \qquad \text{(XXII, 6—110)}$$

unde W este probabilitatea termodinamică. Potrivit celor arătate în paragraful VI, 4, probabilitatea termodinamică este dată de expresia

$$W = \Pi_i \frac{g_i!}{N_i!(g_i - N_i)!}. \qquad \text{(VI, 4—2)}$$

Aplicînd logaritmii în (VI, 4—2), se obține :

$$\ln W = \sum_i [\ln g_i! - \ln N_i! - \ln(g_i - N_i)!]. \qquad \text{(XXII, 6—111)}$$

Pe baza aproximației lui Stirling, relația (XXII, 6—111) ia forma :

$$\ln W = \sum_i g_i \ln \frac{g_i}{g_i - N_i} + \sum_i N_i \ln \left(\frac{g_i - N_i}{N_i} \right). \qquad \text{(XXII, 6—112)}$$

Ținînd seama de acest rezultat, expresia (XXII, 6—110) se transcrie după cum urmează :

$$S = k \left[\sum_i g_i \ln \left(\frac{g_i}{g_i - N_i} \right) + \sum_i N_i \ln \left(\frac{g_i - N_i}{N_i} \right) \right]. \qquad \text{(XXII, 6—113)}$$

Pe baza relațiilor (XXII, 6—105) și (XXII, 6—108), se poate scrie :

$$f_i = \frac{N_i}{g_i} = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_i - \varepsilon_F}{kT}} + 1}, \qquad \text{(XXII, 6—108')}$$

astfel încît :

$$\ln \left(\frac{g_i}{g_i - N_i} \right) = \ln \left(\frac{1}{1 - \frac{N_i}{g_i}} \right) = \ln \left(\frac{1}{1 - \frac{1}{1 + e^{\frac{\varepsilon_i - \varepsilon_F}{kT}}}} \right) =$$

$$= \ln \frac{1 + e^{\frac{\varepsilon_i - \varepsilon_F}{kT}}}{e^{\frac{\varepsilon_i - \varepsilon_F}{kT}}} = \ln \left(e^{\frac{\varepsilon_F - \varepsilon_i}{kT}} + 1 \right) \qquad \text{(XXII, 6—114)}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

și

$$\ln\left(\frac{g_i - N_i}{N_i}\right) = \ln\left(\frac{g_i}{N_i} - 1\right) = \ln\left(e^{\frac{\varepsilon_i - \varepsilon_F}{kT}}\right) = \frac{\varepsilon_i}{kT} - \frac{\varepsilon_F}{kT}. \quad \text{(XXII, 6—115)}$$

Ținînd seama de relațiile (XXII, 6—110), (XXII, 6—112), (XXII, 6—114) și (XXII, 6—115), relația (XXII, 6—113) ia forma:

$$S = k \sum_i g_i \ln\left(1 + e^{\frac{\varepsilon_F - \varepsilon_i}{kT}}\right) + \frac{E}{T} - \frac{N\varepsilon_F}{T} \quad \text{(XXII, 6—116)}$$

Introducînd acest ultim rezultat în relația (XXII, 6—109), se obține:

$$A = N\varepsilon_F - kT \sum_i g_i \ln\left(1 + e^{\frac{\varepsilon_F - \varepsilon_i}{kT}}\right). \quad \text{(XII, 6—117)}$$

Prin derivare în raport cu N, rezultă:

$$\frac{\partial E}{\partial N} = \varepsilon_F, \quad \text{(XXII, 6—118)}$$

rezultat prin care se demonstrează că nivelul Fermi reprezintă într-adevăr potențialul electrochimic al electronului. Acest rezultat este susceptibil și de următoarea formulare: condiția de instituire a echilibrului într-un sistem format din două corpuri solide în contact este egalitatea nivelelor Fermi.

6.3.1. SUPRAFAȚA FERMI. DENSITATEA STĂRILOR

Să considerăm, pentru început, un sistem de N electroni liberi într-un cristal cubic avînd muchia egală cu L. Fie p impulsul de translație al unui electron. Avînd în vedere relația de incertitudine pusă sub forma: $\Delta x \Delta p_x \geqslant h$ [1],

$$\Delta p_x = \frac{h}{L}, \qquad \Delta p_y = \frac{h}{L}, \qquad \Delta p_z = \frac{h}{L}. \quad \text{(XXII, 6—119)}$$

Ținînd seama de relațiile (XXII, 6—119), rezultă că volumul din spațiul impulsurilor ce corespunde unei stări a electronului (volumul minim din spațiul impulsurilor), are forma [2]:

$$\Delta p_x \, \Delta p_y \, \Delta p_z = \frac{h^3}{V}, \quad \text{(XXII, 6—120)}$$

---

[1] E. V. Spolski, „Atomnaia Fizika", I, Moskva, Leningrad, 1951, p. 426.
[2] Ch. A. Wert, R. M. Thomson, op. cit., p. 213.

în care V este volumul cristalului. Avînd în vedere expresiile cunoscute:

$$\varepsilon = \frac{p^2}{2m} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}, \qquad \text{(XXII, 6—121)}$$

rezultă

$$\varepsilon_F = \frac{p_F^2}{2m} = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m}, \qquad \text{(XXII, 6—122)}$$

în care p_F și k_F reprezintă impulsul maxim și numărul de undă maxim al electronului. Ecuația $\varepsilon(p_F) = \text{const.} = \varepsilon_F$ definește o suprafață izoenergetică numită *suprafața Fermi*. Potrivit relațiilor (XXII, 6—122), în cazul electronilor liberi, suprafața Fermi este o sferă cu raza $p_F = (2m\varepsilon_F)^{1/2}$. Sfera Fermi avînd volumul egal cu $\frac{4}{3}\pi p_F^3$, conține toate stările electronice corespunzătoare valorilor impulsurilor inferioare valorii p_F. Cum volumul ce revine unei stări este egal cu $\frac{h^3}{V}$, urmează că numărul de stări cuprinse în sfera Fermi este egal cu $\frac{4\pi V p_F^3}{3h^3}$. Ținînd seama de degenerarea de spin, rezultă că acest număr de stări este egal cu $\frac{N}{2}$, deci,

$$\frac{4\pi V p_F^3}{3h^3} = \frac{N}{2}. \qquad \text{(XXII, 6—123)}$$

Pe baza relațiilor (XXII, 6—122) și (XXII, 6—123), rezultă:

$$N = \frac{8\pi V p_F^3}{3h^3} = \frac{8\pi V (2m\varepsilon_F)^{3/2}}{3h^3} = \frac{V k_F^3}{3\pi^2}, \qquad \text{(XXII, 6—124)}$$

de unde:

$$k_F = \left(\frac{3\pi^2 N}{V}\right)^{1/3} \qquad \text{(XXII, 6—125)}$$

și

$$\varepsilon_F = \frac{h^2}{8m}\left(\frac{3N}{\pi V}\right)^{2/3}. \qquad \text{(XXII, 6—126)}$$

Relațiile (XXII, 6—124) — (XXII, 6—126) sînt valabile pentru electronii în starea s. Dacă gradul de degenerare orbitală g are valori diferite de unitate, aceste relații se retranscriu după cum urmează:

$$N = \frac{8\pi g V p_F^3}{3h^3} = \frac{8\pi g V (2m\varepsilon_F)^{3/2}}{3h^3} = \frac{g V k_F^3}{3\pi^2}, \qquad \text{(XXII, 6—124')}$$

BCU ASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$k_F = \left(\frac{3\pi^2 N}{gV}\right)^{1/3}, \qquad \text{(XXII, 6—125')}$$

$$\varepsilon_F = \frac{h^2}{8m}\left(\frac{3N}{\pi g V}\right)^{2/3}. \qquad \text{(XXII, 6—126')}$$

Pentru electronii dintr-o rețea cristalină, relația (XXII, 6—126') ia forma :

$$\varepsilon_F = \frac{h^2}{8m^*}\left(\frac{3N}{\pi g V}\right)^{2/3}. \qquad \text{(XXII, 6—126'')}$$

Forma suprafeței Fermi a putut fi stabilită pe cale experimentală cu ajutorul efectului De Haas-van Alphen[1,2] ce constă în fluctuații periodice ale susceptibilității magnetice la modificarea cîmpului magnetic. După cum s-a mai arătat, în cîmpuri magnetice electronii descriu traiectorii circulare. Dacă raza traiectoriei descrisă de electroni are o astfel de valoare încît frecvența de rotație a electronului este egală cu frecvența sa de rotație pe o circumferință situată pe suprafața Fermi, susceptibilitatea magnetică crește. În cazul suprafețelor Fermi sferice, frecvența de rotație în cîmp magnetic este egală cu frecvența de deplasare pe cercul mare al suprafeței Fermi. Experiențele efectuate cu diferite metale în care electronii sînt, în cel mai bun caz, cuasiliberi dar nu liberi, au permis punerea în evidență a cîtorva cercuri mari, fapt care atestă forma complicată a suprafețelor Fermi.

Proprietățile electronice ale corpurilor solide se datoresc în special stărilor electronice din vecinătatea suprafeței Fermi. Numai electronii care ocupă aceste stări pot fi promovați în stări neocupate și să contribuie la transportul curentului electric în cazul aplicării unui cîmp electric exterior. Într-adevăr, fluctuațiile energiei termice egale cu kT au, la temperatura camerei, valoarea aproximativă de $\frac{1}{40}$ eV. Cum lărgimea zonei ocupate poate atinge 5 eV, urmează că numai electronii cu energii foarte apropiate de energia corespunzătoare nivelului Fermi vor putea fi promovați în stări libere.

Pe baza rezultatelor prezentate se poate calcula densitatea stărilor, $\rho(\varepsilon)$, definită ca numărul de stări pe unitatea de interval al energiei :

$$\rho(\varepsilon) = \frac{dN'}{d\varepsilon}, \qquad \text{(XXII, 6—127)}$$

---

[1] W. A. Harrison, „Solid State Theory", New York, 1970, p. 122.
[2] Ch. A. Wert, R. M. Thomson, op. cit., p. 224.

în care $N' = \frac{N}{2}$. Înlocuind în relaţia (XXII, 6—124′) masa m cu masa efectivă $\overset{*}{m}$ şi energia Fermi cu energia variabilă ε, se obţine:

$$N = \frac{8\pi g V (2\overset{*}{m}\ \varepsilon)^{3/2}}{3h^3}. \qquad \text{(XXII, 6—128)}$$

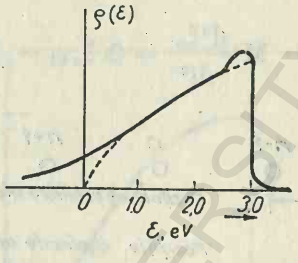


Fig. XXII—19. — Funcţia ρ(ε)pentru sodiu metalic; ····· calculată pe baza relaţiei (XXII, 6—129); —— experimentală.

Ţinînd seama de acest ultim rezultat, relaţia (XXII, 6—127) ia forma:

$$\rho(\varepsilon) = \frac{2\pi g V (2\overset{*}{m})^{3/2}\, \varepsilon^{1/2}}{h^3}. \qquad \text{(XXII, 6—129)}$$

După cum rezultă din figura (XXII—19) [1], datele experimentale privind intensitatea benzilor din spectrele de emisie ale razelor X confirmă valabilitatea relaţiei (XXII, 6—129).

6.4. MIŞCAREA NUCLEELOR ÎN CORPURI SOLIDE

Trecînd acum la a doua etapă a aproximaţiei adiabatice, ne vom ocupa în continuare de mişcarea nucleelor generată de interacţiile nuclee-nuclee şi nuclee-electroni. Singura mişcare a nucleelor (atomilor) compatibilă cu conservarea structurii cristaline este mişcarea de vibraţie în jurul unor poziţii de echilibru. Cristalul, în totalitatea sa, poate fi deci asimilat cu un sistem de oscilatori.

Să analizăm acum vibraţiile ce se produc într-un cristal unidimensional, format din atomi de acelaşi fel, separaţi prin distanţa a (figura XXII—20) [2]. Avînd în vedere interacţiile puternice care se exercită între atomi în reţele cristaline, ecuaţia de mişcare a unui atom trebuie să conţină, în principiu, coordonatele tuturor atomilor din reţea. Pentru stabilirea ecuaţiei de mişcare a atomului n, vom introduce ipoteza simplificatoare că acesta interacţionează doar cu atomul care-l precede, $n-1$, şi cu cel care-i urmează, $n+1$. Vom presupune de asemenea că forţele

[1] Ch. A. Wert, R. M. Thomson, op. cit., p. 223.
[2] Ch. Kittel, op. cit., p. 92.

de interacție dintre atomi sînt elastice. Fie ξ_n, ξ_{n-1} și ξ_{n+1}, deplasările atomilor n, $n-1$ și $n+1$, față de pozițiile lor de echilibru. După cum se vede din figura XXII—20, distanțele instantanee dintre atomul n și atomii $n-1$ și $n+1$ sînt $a+\xi_n-\xi_{n-1}$ și, respectiv, $a+\xi_{n+1}-\xi_n$. Acestor distanțe le corespund următoarele diferențe față de distanța de echilibru a: $\xi_n-\xi_{n-1}$ și $\xi_{n+1}-\xi_n$. Notînd constanta forței elastice cu β și masa unui atom din lanț cu M, ecuația de mișcare a atomului se poate scrie după cum urmează:

$$M\frac{d^2\xi_n}{dt^2}=\beta(\xi_{n+1}-\xi_n)-\beta(\xi_n-\xi_{n-1}) \quad \text{(XXII, 6—130)}$$

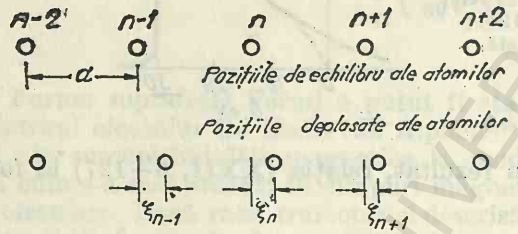


Fig. XXII — 20. — Rețea unidimensională formată din atomi de același fel și deplasările atomilor față de pozițiile lor de echilibru.

sau

$$M\frac{d^2\xi_n}{dt^2}=\beta(\xi_{n+1}+\xi_{n-1}-2\xi_n). \quad \text{(XXII, 6—131)}$$

Vom căuta o soluție a ecuației (XXII, 6—131) sub forma [1]:

$$\xi_n=\zeta e^{i(\omega t+nka)}, \quad \text{(XXII, 6—132)}$$

în care ω este pulsația, ζ este amplitudinea oscilației iar k este o constantă a cărei semnificație urmează a fi stabilită. Introducînd soluția (XXII, 6—132) în relația (XXII, 6—131), se obține:

$$-\omega^2M=\beta(e^{ika}+e^{-ika}-2)=\beta\left(e^{\frac{ika}{2}}-e^{-\frac{ika}{2}}\right)^2=-4\beta\sin^2\frac{ka}{2}. \quad \text{(XXII, 6—133)}$$

Ecuația (XXII, 6—131) admite deci soluția (XXII, 6—132) dacă:

$$\omega=\pm 2\sqrt{\frac{\beta}{M}}\sin\frac{ka}{2}. \quad \text{(XXII, 6—134)}$$

---

[1] N. B. Brandt, S. M. Chudinov, „Electronic Structure of Metals", Moscow, 1975, p. 29.

Ramura pozitivă a curbei $\omega(k)$ este redată în figura XXII—21. Valoarea maximă a pulsației, ω_{max}, se obține pentru $\sin^2 \frac{ka}{2} = 1$ și corespunde la $k_{max} = \frac{\pi}{a}$:

$$\omega_{max} = 2\sqrt{\frac{\beta}{M}}. \qquad \text{(XXII, 6—135)}$$

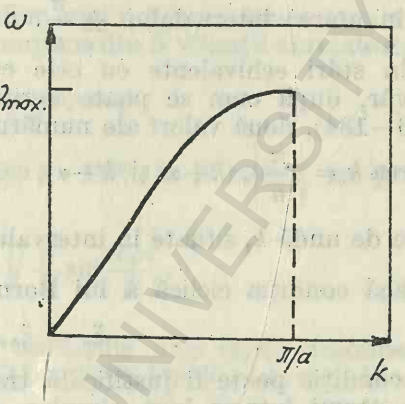


Fig. XXII—21. — Curba $\omega(k)$ pentru o rețea unidimensională formată din atomi de același fel.

Pentru valori mici ale pulsației, $\omega \ll \omega_{max}$, $\sin\frac{ka}{2} \simeq \frac{ka}{2}$, astfel încît relația (XXII, 6—134) ia forma:

$$\omega \simeq \pm\left(a\sqrt{\frac{\beta}{M}}\right)k. \qquad \text{(XXII, 6—136)}$$

Relația (XXII, 6—136) este similară cu relația dintre pulsația unei coarde vibrante și numărul de undă $k = \frac{2\pi}{\lambda}$:

$$\omega = 2\pi\nu = 2\pi\frac{v}{\lambda} = vk, \qquad \text{(XXII, 6—137)}$$

în care v este viteza de propagare a sunetului în coardă. Această comparație cu coarda vibrantă permite deci stabilirea semnificației constantei k în ecuația (XXII, 6—134). În cazul coardei vibrante, după cum rezultă din relația (XXII, 6—137), viteza de propagare a undei v (viteza de fază) este independentă de numărul de undă k, pe cînd în cazul cristalului unidimensional, viteza de fază $\frac{\omega}{k}$, potrivit relației (XXII, 6—134), depinde de numărul de undă k. Această dependență a vitezei de propagare a undei

de numărul de undă și, prin intermediul acestuia, de lungimea de undă, poartă numele de *dispersie*[1]. Pe baza relațiilor (XXII, 6—134) și (XXII, 6—137), rezultă că dispersia poate fi de asemenea caracterizată prin existența unei funcții neliniare $\omega(k)$.

Din examinarea relațiilor (XXII, 6—134), (XXII, 6—135) și (XXII, 6—136), urmează că intervalului de valori ale numărului de undă k, situat între 0 și $\frac{\pi}{a}$, îi corespunde un domeniu de valori ale pulsației, situat între 0 și ω_{max}. Considerarea altor valori ale numărului de undă k, situate în afara intervalului $\pm\frac{\pi}{a}$, nu este necesară, întrucît acestea conduc la stări echivalente cu cele cuprinse în intervalul menționat. Într-adevăr, după cum se poate verifica cu ușurință, utilizînd relația (XXII, 6—134), două valori ale numărului de undă dispuse simetric față de valoarea $k = \left|\frac{\pi}{a}\right|$, $(k+\alpha$ și $k-\alpha)$, conduc la aceeași valoare a pulsației.

Numerele de undă k, situate în intervalul cuprins între 0 și $\frac{\pi}{a}$, trebuie să satisfacă condiția ciclică a lui Born și Karman[2].

$$\xi_n = \xi_{n+N}. \qquad \text{(XXII, 6—138)}$$

Această condiție poate fi justificată transformînd lanțul unidimensional liniar la atomi într-un lanț circular, după cum se arată în figura XXII—22[3]. Examinarea acestei figuri evidențiază clar echivalența ato-

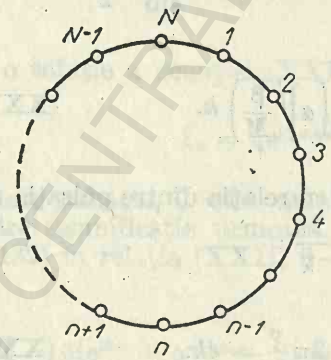


Fig. XXII—22. — Lanț circular format din atomi de același fel, echidistanți.

milor n și $n+N$. Ținînd seama de condiția ciclică (XXII, 6—138) și de relația (XXII, 6—132), se obține:

$$e^{inka} = e^{i(n+N)ka},$$

astfel încît:

$$e^{iNka} = 1,$$

[1] E. V. Spolski, op. cit., p. 390.
[2] M. Born, T. von Karman, *Phys. Z.*, 13, 297 (1912).
[3] N. B. Brandt, S. M. Chudinov, op. cit., p. 25.

BCUIAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

de unde,

$$k_r = \frac{2\pi}{Na} r = \frac{2\pi}{L} r, \qquad \text{(XXII, 6—139)}$$

în care $r = \pm 1, \pm 2, \ldots, \pm \frac{N}{2}$, iar L reprezintă dimensiunea liniară a cristalului.

În concluzie, spectrul vibraţiilor unei reţele unidimensionale formate din atomi identici echidistanţi, se compune din N vibraţii normale de forma :

$$\xi_n(t) = \zeta \, e^{i(\omega_r t + n k_r a)},$$

în care k_r, potrivit relaţiei (XXII, 6—139), ia N valori, iar pulsaţia ω_r are forma :

$$\omega_r = 2\sqrt{\frac{\beta}{M}} \sin \frac{k_r a}{2}.$$

Să analizăm în continuare oscilaţiile unei reţele unidimensionale formate din atomi diferiţi (fig. XXII—23)[1,2]. Fie M şi m, masele atomilor.

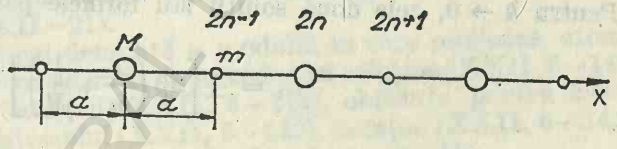


Fig. XXII—23. — Reţea unidimensională constituită din atomi diferiţi, de mase M şi m.

Ecuaţiile de mişcare ale atomilor $2n$ şi $2n+1$, similare cu ecuaţia (XXII, 6—131) sînt :

$$\left.\begin{aligned} M\frac{d^2\xi_{2n}}{dt^2} &= \beta(\xi_{2n+1} + \xi_{2n-1} - 2\xi_{2n}) \\ m\frac{d^2\xi_{2n+1}}{dt^2} &= \beta(\xi_{2n+2} + \xi_{2n} - 2\xi_{2n+1}) \end{aligned}\right\}, \qquad \text{(XXII, 6—140)}$$

în care toate mărimile au semnificaţii cunoscute. Vom căuta soluţii ale sistemului (XXII, 6—140), avînd formele :

$$\left.\begin{aligned} \xi_{2n} &= \zeta \, e^{i(\omega t + 2nka)} \\ \xi_{2n+1} &= \eta \, e^{i[\omega t + (2n+1)ka]} \end{aligned}\right\}, \qquad \text{(XXII, 6—141)}$$

---

[1] N. B. Brandt,, S. M. Chudinov, op. cit., p. 29.
[2] Ch. Kittel, op. cit., p. 97.

BCU IAŞI / CENTRUL UNIVERSITAR LIBRARY

analoage cu (XXII, 6—132). Introducînd soluţiile (XXII, 6—141) în sistemul (XXII, 6—140), se obţine următorul sistem de ecuaţii algebrice liniare şi omogene în raport cu ζ şi η:

$$\left.\begin{aligned} -\omega^2 M\zeta &= \beta\eta(e^{ika} + e^{-ika}) - 2\beta\zeta \\ -\omega^2 m\eta &= \beta\zeta(e^{ika} + e^{-ika}) - 2\beta\eta \end{aligned}\right\}. \qquad \text{(XXII, 6—142)}$$

Sistemul (XXII, 6—142) admite soluţii diferite de zero numai dacă determinantul coeficienţilor este nul.

$$\begin{vmatrix} 2\beta - \omega^2 M & -2\beta\cos ka \\ -2\beta\cos ka & 2\beta - \omega^2 m \end{vmatrix} = 0. \qquad \text{(XXII, 6—143)}$$

Prin dezvoltarea determinantului rezultă următoarea ecuaţie bipătratică:

$$Mm\omega^4 - 2\beta(M + m)\omega^2 + 4\beta^2 \sin^2 ka = 0,$$

ale cărei soluţii sînt:

$$\omega^2 = \beta\left(\frac{1}{m} + \frac{1}{M}\right) \pm \beta\left[\left(\frac{1}{m} + \frac{1}{M}\right)^2 - \frac{4\sin^2 ka}{Mm}\right]^{\frac{1}{2}}. \qquad \text{(XXII, 6—144)}$$

Pentru $k \to 0$, cele două soluţii iau formele particulare:

$$\omega_1 = \pm\left[2\beta\left(\frac{1}{m} + \frac{1}{M}\right)\right]^{\frac{1}{2}} \qquad \text{(XXII, 6—145)}$$

şi

$$\omega_2 = \pm\left(a\sqrt{\frac{2\beta}{M + m}}\right)k. \qquad \text{(XXII, 6—146)}$$

Pentru $k = \frac{\pi}{2a}$, se obţin alte două soluţii particulare:

$$\omega_1 = \pm\left(\frac{2\beta}{m}\right)^{1/2} \qquad \text{(XXII, 6—147)}$$

şi

$$\omega_2 = \pm\left(\frac{2\beta}{M}\right)^{1/2}. \qquad \text{(XXII, 6—148)}$$

Ca şi în cazul anterior al reţelei unidimensionale, formată din atomi de acelaşi fel, se poate arăta cu uşurinţă că domeniul de valori ale numărului de unde k, situate între 0 şi $\pm\frac{\pi}{2a}$, este suficient pentru redarea tuturor

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

stărilor de vibrație ale rețelei. Dependența pulsației ω de numărul de undă k, în intervalul cuprins între 0 și $\frac{\pi}{2a}$, redată analitic de ecuația (XXII, 6—144), este reprezentată grafic în figura XXII—24. Soluțiilor ω_1 și ω_2 ale ecuației (XXII, 6—144) le corespund două ramuri ale curbei, una în domeniul frecvențelor ridicate, numită *ramura optică*, alta în domeniul

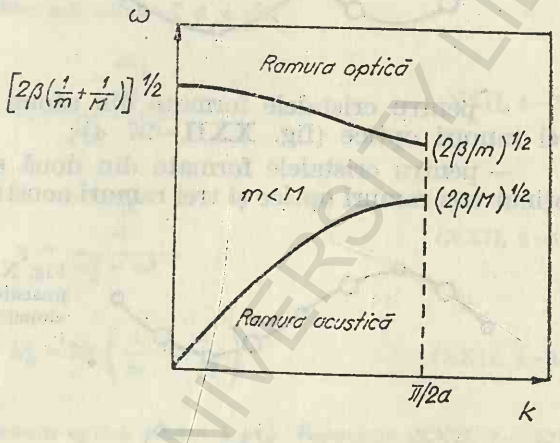


Fig. XXII—24. — Funcția $\omega(k)$ pentru un cristal unidimensional format din două tipuri de atomi ($m<M$)

frecvențelor joase, numită *ramura acustică*. Ramura acustică este similară cu funcția $\omega(k)$ pentru rețeaua unidimensională, formată din atomi de același fel (fig. XXII—21).

Pentru o analiză mai detaliată a modului în care oscilează atomii rețelei unidimensionale considerate, să introducem soluțiile (XXII, 6—145) și (XXII, 6—146) ale ecuației (XXII, 6—144), obținute pentru $k \to 0$, într-una din ecuațiile sistemului (XXII, 6—142). Soluția (XXII, 6—145), corespunzătoare ramurii optice, conduce la relația simplă :

$$\frac{\eta}{\zeta} = -\frac{M}{m}. \qquad \text{(XXII, 6—149)}$$

Avînd în vedere acest rezultat, urmează că amplitudinea deplasării centrului de masă al celulei elementare din rețeaua unidimensională considerată, $\frac{m\eta + M\zeta}{m + M}$, este nulă. Cele două feluri de atomi ai rețelei se deplasează în sensuri opuse, astfel încît centrul lor de masă rămîne fix, după cum se arată în figura XXII—25. Se poate arăta că această concluzie rămîne valabilă pentru orice valoare a numărului de undă [1]. Introducînd acum relația (XXII, 6—146), corespunzătoare ramurii acustice, într-una din ecuațiile sistemului (XXII, 6—142), se obține :

$$\eta = \zeta. \qquad \text{(XXII, 6—150)}$$

[1] N. B. Brandt, S. M. Chudinov, op. cit., p. 31.

În ramura acustică deci, atomii reţelei unidimensionale considerate oscilează cu amplitudini şi faze egale (fig. XXII—26). Generalizarea teoriei prezentate la cristalele tridimensionale a condus la următoarele rezultate :

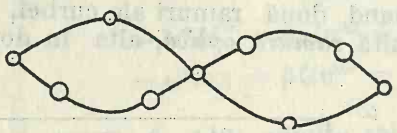


Fig. XXII—25. — Vibraţiile corpusculelor într-o reţea unidimensională formată din atomi diferiţi (ramura optică).

— pentru cristalele formate din atomi de acelaşi fel s-au obţinut trei ramuri optice (fig. XXII—27 *a*);

— pentru cristalele formate din două specii atomice diferite s-au obţinut trei ramuri optice şi trei ramuri acustice (fig. XXII—27 *b*).

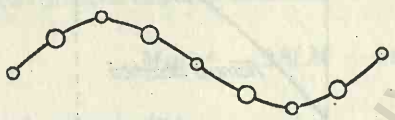


Fig. XXII—26. — Vibraţiile corpusculelor într-o reţea unidimensională formată din atomi diferiţi (ramura acustică).

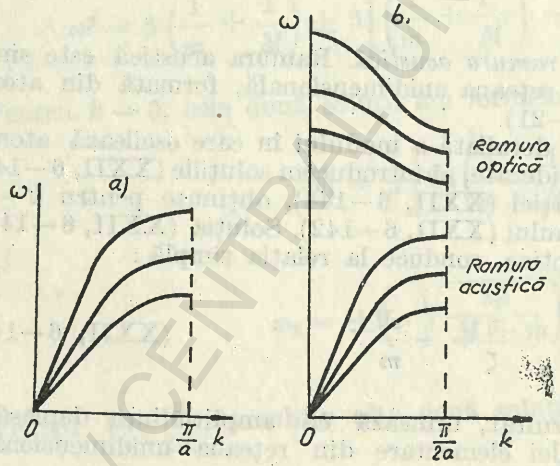


Fig. XXII—27. — Ramurile acustice şi optice din spectrele de vibraţie ale unei reţele tridimensionale, constituite : *a*) din atomi de acelaşi fel, pentru $0<k<\frac{\pi}{a}$; *b*) din atomi diferiţi, pentru $0<k<\frac{\pi}{2a}$

Pe baza teoriei elementare a vibraţiilor reţelei, se poate analiza absorbţia radiaţiilor infraroşii de către un cristal ionic liniar format din ioni monovalenţi [1]. Să presupunem că lungimea de undă a radiaţiei care interacţionează cu reţeaua, este egală cu 100 μ. Corespunzător, $k=\frac{2\pi}{\lambda}\simeq 600\ \text{cm}^{-1}$, valoare cu mult inferioară faţă de valoarea maximă $\left(k_{max}=\frac{\pi}{2a}\simeq 10^8\ \text{cm}^{-1}\right)$. În asemenea condiţii, interacţia dintre radiaţia infraroşie şi cristal poate

[1] Ch. Kittel, op. cit., p. 100.

fi tratată considerînd că valoarea numărului de undă este practic nulă. Fie $E = E_0 e^{i\omega t}$, cîmpul în care se găsesc ionii rețelei. Ținînd seama de intervenția acestui cîmp, ecuațiile de mișcare ale ionilor (XXII, 6—142) se retranscriu după cum urmează :

$$\left.\begin{aligned} -\omega^2 M\zeta &= 2\beta(\eta-\zeta) - eE_0 \\ -\omega^2 m\eta &= -2\beta(\eta-\zeta) + eE_0 \end{aligned}\right\}. \qquad \text{(XXII, 6—151)}$$

Soluțiile acestui sistem în raport cu amplitudinile ζ și η sînt :

$$\zeta = \frac{-\frac{eE_0}{M}}{\omega_0^2 - \omega^2} \qquad \text{(XXII, 6—152)}$$

$$\eta = \frac{\frac{eE_0}{m}}{\omega_0^2 - \omega^2}, \qquad \text{(XXII, 6—153)}$$

în care

$$\omega_0^2 = 2\beta\left(\frac{1}{m} + \frac{1}{M}\right) \qquad \text{(XXII, 6—154)}$$

reprezintă pătratul pulsației din ramura optică pentru $k = 0$. Formulele (XXII, 6—152) și (XXII, 6—153) prevăd că, pentru $\omega = \omega_0$, trebuie să se înregistreze un maxim de absorbție al radiației infraroșii. Pentru clorura de sodiu,

$$\beta = 1{,}5 \cdot 10^4 \text{ din/cm},$$

$$\omega_0 = 3{,}6 \cdot 10^{13} \frac{\text{radiani}}{\text{s}},$$

$$\lambda_0 = 50\ \mu.$$

Maximul de absorbție experimental al unei pelicule de clorură de sodiu avînd grosimea de 0,17 μ se înregistrează pentru $\lambda_0 = 61\ \mu$, în acord satisfăcător cu valoarea prevăzută de teorie.

Maximul de absorbție în infraroșu al cristalelor ionice este însoțit, la o lungime de undă apropiată, de un maxim de reflexie. Radiația reflectată poartă numele de *radiație reziduală* și este folosită pentru monocromatizarea radiațiilor în domeniul infraroșu îndepărtat. În tabloul XXII — 8 se redau lungimile de undă ale maximelor de absorbție și de reflexie în infraroșu pentru cîteva halogenuri alcaline.

TABLOUL XXII—8

Lungimile de undă ale maximelor de absorbție și de reflexie [1]

Cristal	λ, μ absorbție	λ, μ reflexie
NaCl	61,1	52,0
KCl	70,7	63,4
RbCl	84,8	73,8
CsCl	102,0	—
TlCl	117,0	91,9
KI	102,0	94,0
RbI	129,5	—
TlI	—	151,8

6.5. CAPACITATEA CALORIFICĂ A CORPURILOR SOLIDE

O aplicație deosebit de importantă a teoriei vibrațiilor rețelei constă în calculul capacității calorifice a solidelor. Din punct de vedere experimental, încă de la începutul secolului trecut se știa că valoarea capacității

[1] R. B. Barnes, *Z. Physik*, 75, 723 (1932).

calorifice atomice a unor solide elementare este constantă, fiind egală cu aproximativ 6 cal/at·g·grad. Acest rezultat a fost chiar generalizat sub forma cunoscutei reguli a lui Dulong şi Petit (1819). În tabloul XXII—9 se redau cîteva exemple care ilustrează această regulă. Avînd în vedere dificultatea de a menţine constant volumul solidelor la variaţia temperaturii acestora, cele mai accesibile din punct de vedere experimental sînt valorile capacităţii calorifice la presiune constantă. Din punct de vedere teoretic, mai uşor accesibile sînt valorile capacităţii calorifice la volum constant. Diferenţa dintre capacităţile calorifice la presiune constantă şi la volum constant, este dată de relaţia [2]:

TABLOUL XXII—9

Valorile capacităţilor calorifice atomice la volum constant a cîtorva metale la 20°C [1]

Metal	C_V cal/at·g·grad
Cu	5,65
Ag	5,75
Au	5,8
Pt	5,95
Pb	5,9

$$C_P - C_V = \frac{\alpha^2 V T}{\chi}, \quad \text{(XXII, 6—155)}$$

în care α reprezintă coeficientul de dilatare în volum, χ coeficientul de compresibilitate, V volumul atomic, iar T temperatura absolută.

Pentru evaluarea capacităţilor calorifice ale compuşilor chimici, Neumann (1831) şi Kopp (1864) au prezentat o tentativă de generalizare a regulii lui Dulong şi Petit. Potrivit regulii lui Neumann — Kopp, capacitatea calorifică moleculară a unei combinaţii se poate calcula ca un multiplu de 6, egal cu numărul atomilor din moleculă. Pentru elementele uşoare, această regulă de aditivitate poate fi păstrată numai dacă, în cazul acestora, se consideră valori mai mici ale capacităţii calorifice. În tabloul XXII—10 se redau cîteva asemenea valori convenţionale ale capacităţii calorifice.

TABLOUL XXII—10

Capacităţi calorifice atomice (în cal/at.g.grad) ale unor elemente după Kopp)[3]

Element	C_V cal/at·g·grad
O	4,9
H	2,3
F	5,0
B	2,7
C	1,8
Si	3,8
S	5,4

Cercetări experimentale privind capacitatea calorifică a corpurilor solide în domenii de temperaturi mai largi, au arătat că regula lui Dulong şi Petit reprezintă o aproximaţie care nu redă decît parţial această proprietate. Într-adevăr, capacitatea calorifică atomică a diamantului la temperatura camerei este egală cu 1,46 cal/at·g·grad, iar la 830°C atinge abia valoarea de 5,15 cal/at·g·grad [4]. La temperatura camerei se înregistrează deci abateri faţă de valorile prevăzute de regula Dulong şi Petit. Pe de altă parte, capacitatea calorifică a corpurilor solide variază cu temperatura. În figura XXII — 28 se redau valorile capacităţilor calorifice atomice ale unor corpuri în funcţie de temperatură pînă la temperaturi situate în jurul temperaturii camerei [5]. Examinarea curbelor din această figură arată că valoarea capacităţii calorifice atomice prevăzută de regula Dulong şi Petit, se atinge la

[1] G. S. Jdanov, op. cit., p. 374.
[2] Erdey-Gruz Tibor, Schay Géza, op. cit., p. 352.
[3] Ibidem, p. 574.
[4] G. S. Jdanov, op. cit., p. 376.
[5] M. H. Karapetianţ, „Himiceskaia Termodinamika", Moskva, 1953, p. 54.

temperaturi relativ ridicate. Din acest punct de vedere, pentru argint, aluminiu, plumb, magneziu și bismut, temperatura camerei poate fi considerată ca ridicată. Capacitățile calorifice atomice ale siliciului, grafitului și diamantului ating valorile prevăzute de regula lui Dulong și Petit la temperaturi mai ridicate. Din analiza acestor rezultate, conchidem că valoarea capacității calorifice atomice, prevăzută de regula lui Dulong și Petit, este o valoare limită ce se atinge la temperaturi înalte.

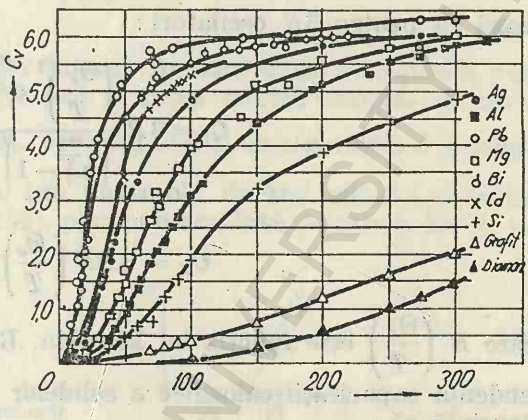


Fig. XXII—28. — Curbele C_V, T. pentru cîteva solide elementare.

Cercetarea experimentală a capacității calorifice a corpurilor solide la temperaturi joase a arătat că aceasta este direct proporțională cu puterea a treia a temperaturii absolute.

Elementele de teorie a capacității calorifice a solidelor ce vor fi prezentate în continuare trebuie să redea dependența semnalată a capacității calorifice de temperatură și să justifice regula limită a lui Dulong și Petit.

Regula lui Dulong și Petit poate fi fundamentată din punct de vedere teoretic relativ ușor asimilînd solidul elementar cu $3N$ oscilatori independenți și aplicînd principiul echipartiției energiei. Ținînd seama de faptul că unui oscilator îi revin două grade de libertate, unul pentru energia cinetică, altul pentru energia potențială, urmează că numărul total al gradelor de libertate pe atom este egal cu șase. Potrivit principiului echipartiției energiei, $E = \frac{6RT}{2}$ și $C_V = \frac{6R}{2} \simeq 6$ cal/at·g·grad, în acord cu regula lui Dulong și Petit. Avînd în vedere faptul că experiența nu confirmă decît parțial prevederile regulii lui Dulong și Petit, precum și variația înainte semnalată a capacității calorifice a corpurilor solide cu temperatura, se impune îmbunătățirea teoriei elementare prezentate. Modelul oscilatorilor independenți a fost reluat de către Einstein [1] care a presupus că cei $3N$ oscilatori ai rețelei vibrează cu o frecvență unică ν, dar a renunțat la aplicarea principiului echipartiției energiei,

[1] A. Einstein, *Ann. Phys.*, 22, 180 (1907).

acesta, după cum s-a arătat, fiind valabil numai la temperaturi ridicate. În asemenea condiţii, avînd în vedere că pentru N oscilatori am demonstrat relaţia:

$$C_V = R \frac{\left(\frac{\Theta_v}{T}\right)^2 e^{\frac{\Theta_v}{T}}}{\left(e^{\frac{\Theta_v}{T}} - 1\right)^2},$$

urmează că pentru $3N$ oscilatori:

$$C_V = 3R \frac{\left(\frac{\Theta_v}{T}\right)^2 e^{\frac{\Theta_v}{T}}}{\left(e^{\frac{\Theta_v}{T}} - 1\right)^2} \qquad \text{(XXII, 6—156)}$$

sau

$$C_V = 3RE\left(\frac{\Theta_v}{T}\right),$$

în care $E\left(\frac{\Theta_v}{T}\right)$ este funcţia lui Einstein. Relaţia (XXII, 6—156) redă dependenţa capacităţii calorifice a solidelor de temperatură. Se observă cu uşurinţă că:

$$\lim_{T\to\infty} C_V = 3R,$$

regăsindu-se în acest fel regula lui Dulong şi Petit care descrie corect comportarea solidelor atomice la temperaturi ridicate. De asemenea,

$$\lim_{T\to 0} C_V = 0,$$

rezultat care se găseşte de asemenea în concordanţă cu experienţa. Relaţia (XXII, 6—156) a lui Einstein nu redă dependenţa capacităţii calorifice a solidelor de puterea a treia a temperaturii absolute

$$C_V = aT^3, \qquad \text{(XXII, 6—157)}$$

ce se pune în evidenţă experimental la temperaturi joase. Ipoteza lui Einstein, potrivit căreia toţi cei $3N$ oscilatori ai reţelei vibrează cu aceeaşi frecvenţă, nu reflectă cuplajul între aceştia. Cuplajul este exprimat chiar prin forma ecuaţiei de mişcare (XXII, 6—131), luată în considerare la analiza vibraţiilor reţelei. Pentru redarea mai adecvată a variaţiei capacităţii calorifice a solidelor elementare cu temperatura, se impune deci îmbunătăţirea modelului teoretic prezentat, ţinînd seama de cuplajul dintre oscilatori. Debye [1] precum şi Born şi Karman [2], au prezentat concomitent două asemenea modele teoretice care rezolvă problema pusă. Ambele modele asimilează reţeaua solidului elementar cu un sistem de $3N$ oscilatori care nu mai vibrează cu o

[1] P. Debye, *Ann. Phys.*, 39, 789 (1912),
[2] M. Born, T. Von Kármán, op cit.

frecvență unică, cuplajul puternic dintre aceștia determinînd existența unui spectru de frecvențe distribuite după o anumită lege. Ne propunem, în continuare, stabilirea acestei legi de distribuție a frecvențelor. În acest scop, să observăm că generalizarea relației (XXII, 6—139) pentru trei dimensiuni, în cazul unui cristal cubic cu muchia L ia forma :

$$k^2 = k_{r_x}^2 + k_{r_y}^2 + k_{r_z}^2 = \left(\frac{2\pi}{L}\right)^2 (r_x^2 + r_y^2 + r_z^2), \qquad \text{(XXII, 6—158)}$$

în care r_x, r_y și r_z sînt numere întregi. Aceasta arată că valorile permise ale numărului de undă formează o rețea cubică simplă, de perioadă egală cu $\frac{2\pi}{L}$ (fig. XXII—29). Fiecărui nod al acestei rețele îi corespunde o anumită stare de vibrație (un ansamblu de trei numere cuantice r_x, r_y și r_z). Relația (XXII, 6—158), pentru o anumită valoare a lui k, repre-

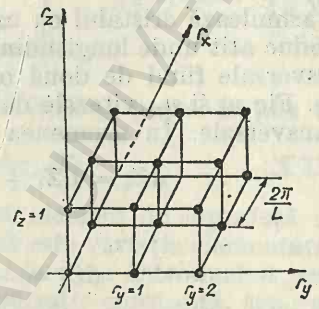


Fig. XXII—29. — Rețea cubică simplă de perioadă egală cu $\frac{2\pi}{L}$.

zintă ecuația unei sfere. Stările de vibrație corespunzătoare valorilor numărului de undă, cuprinse între k și $k + \mathrm{d}k$, se găsesc într-o pătură sferică din spațiul k, cuprinsă între sferele de raze egale cu k și $k + \mathrm{d}k$, avînd volumul egal cu $4\pi k^2 \mathrm{d}k$. Deoarece volumul ce revine unei celule este egal cu $\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3$, numărul de noduri egal cu numărul de celule din volumul $4\pi k^2 \mathrm{d}k$ este evident egal cu :

$$\frac{4\pi k^2 \mathrm{d}k}{\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3} = \frac{4\pi V k^2 \mathrm{d}k}{(2\pi)^3}.$$

Să notăm cu $\mathrm{d}Z_k$ acest număr egal cu numărul de stări asociate valorilor numărului de undă, cuprinse între k și $k + \mathrm{d}k$.

$$\mathrm{d}Z_k = \frac{4\pi V k^2 \mathrm{d}k}{(2\pi)^3}. \qquad \text{(XXII, 6—159)}$$

BCU IASI / CENTRALA UNIVERSITARA LIBRARY

Pentru transformarea acestei legi de distribuţie a numerelor de undă într-o lege a distribuţiei frecvenţelor, în aproximaţia Debye se utilizează relaţia:

$$k = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{2\pi\nu}{v} = \frac{\omega}{v}, \qquad \text{(XXII, 6—160)}$$

în care v este viteza de propagare a undei. Introducînd (XXII, 6—160) în relaţia (XXII, 6—159), rezultă:

$$dZ_\nu = \frac{4\pi V \nu^2 d\nu}{v^3} \qquad \text{(XXII, 6—161)}$$

şi

$$dZ_\omega = \frac{V\omega^2 d\omega}{2\pi^2 v^3}. \qquad \text{(XXII, 6—161')}$$

Relaţia (XXII, 6—161) a fost stabilită de către Rayleigh [1] şi Jeans [2] în cadrul teoriei radiaţiei.

Debye asimilează cristalul cu un mediu continuu, elastic şi izotrop, în care se produc atît unde longitudinale cît şi unde transversale, numărul undelor transversale fiind de două ori mai mare decît numărul undelor longitudinale. Fie u_l şi u_t, vitezele de propagare ale undelor longitudinale, respectiv transversale. În asemenea condiţii:

$$dZ_\nu = dZ_l + dZ_t, \qquad \text{(XXII, 6—162)}$$

în care:

$$dZ_l = \frac{4\pi V \nu^2 d\nu}{u_l^3} \qquad \text{(XXII, 6—163)}$$

şi

$$dZ_t = \frac{8\pi V \nu^2 d\nu}{u_t^3}. \qquad \text{(XXII, 6—164)}$$

Relaţia (XXII, 6—162) poate fi deci retranscrisă sub forma:

$$dZ_\nu = 4\pi V \nu^2 d\nu \left(\frac{1}{u_l^3} + \frac{2}{u_t^3}\right). \qquad \text{(XXII, 6—165)}$$

Introducînd acum în această expresie viteza mijlocie de propagare a undelor, u, definită prin relaţia [3]:

$$\frac{3}{u^3} = \frac{1}{u_l^3} + \frac{2}{u_t^3}, \qquad \text{(XXII, 6—166)}$$

---

[1] J.W.S. Rayleigh, *Phil. Mag.*, 49, 539 (1900); *Nature*; 72, 54, 243 (1905).
[2] J. H. Jeans, *Phil. Mag.* **10**, 91 (1905).
[3] J. R. Partington, "An Advanced Treatise on Physical Chemistry", III, London—New York—Toronto, 1952, p. 331.

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

rezultă:

$$dZ_\nu = \frac{12\pi V \nu^2 d\nu}{u^3}. \qquad \text{(XXII, 6—167)}$$

Relaţia (XXII, 6—167), utilizată de către Debye pentru calculul capacităţii calorifice a solidelor monoatomice, are un caracter aproximativ, fiind stabilită pe baza asimilării solidului cu un mediu continuu, fără a lua în considerare structura sa reticulară. Într-adevăr, aplicarea relaţiei (XXII, 6—166) este echivalentă cu neluarea în considerare a fenomenelor de dispersie a căror existenţă, după cum s-a arătat, reflectă caracterul discret al structurilor reticulare.

Spre deosebire de modelul teoretic al lui Debye, modelul lui Born şi Karman [1], dezvoltat ulterior de către Blackman [2], are drept punct de plecare expresia mai generală pentru o ramură a spectrului [3]

$$dZ_\omega = \frac{V}{(2\pi)^3} \int\limits_{\omega \leqslant \omega(k) \leqslant \omega + d\omega} d\tau_k, \qquad \text{(XXII, 6—168)}$$

în care elementul de volum în spaţiul k, $d\tau_k$, poate fi pus sub forma:

$$d\tau_k = d\sigma_\omega \, dk. \qquad \text{(XXII, 6—169)}$$

În relaţia (XXII, 6—169), $d\sigma_\omega$ este un element de suprafaţă în spaţiul k pe care pulsaţia ω este constantă, iar dk este variaţia elementară a numărului de undă, îndreptată după normala la $d\sigma_\omega$. Introducînd acum variaţia pulsaţiei $d\omega$ între două suprafeţe de pulsaţie constantă, separate prin distanţa dk, relaţia (XXII, 6—169) poate fi transcrisă în forma:

$$d\tau_k = d\sigma_\omega \frac{d\omega}{\frac{d\omega}{dk}}. \qquad \text{(XXII, 6—170)}$$

Prin definiţie, viteza de grup v_g a pachetului de unde corespunzătoare vectorului de undă avînd valoarea k, este egală cu $\frac{d\omega}{dk}$, aşa încît relaţia (XXII, 6—170) devine:

$$d\tau_k = d\sigma_\omega \frac{d\omega}{v_g}. \qquad \text{(XXII, 6—171)}$$

---

[1] M. Born, T. von Karman, op. cit.

[2] M. Blackman, *Proc. Roy. Soc.*, A **148**, 365, 384 (1935); *Proc. Roy. Soc.*, A **149**, 117 (1935); *Phil. Trans. Roy. Soc.*, A **236**, 103 (1936); *Proc. Roy. Soc.*, A **159**, 416 (1937); *Proc. Camb. Phil. Soc.*, **33**, 94 (1937).

[3] J. M. Ziman, op. cit., p. 64; Ch. Kittel, „Introducere în fizica corpului solid", Bucureşti, 1972, p. 234.

Introducînd acest ultim rezultat în relaţia (XXII, 6—168), se obţine:

$$dZ_\omega = \frac{V}{(2\pi)^3} \int \frac{d\sigma_\omega \, d\omega}{v_g} . \qquad \text{(XXII, 6—172)}$$

Valorificarea legii de distribuţie (XXII, 6—168) necesită cunoaşterea legii de dispersie, adică a funcţiei $\omega(k)$.

Pentru stabilirea dependenţei capacităţii calorifice a solidelor monoatomice de temperatură, vom prefera să utilizăm deocamdată legea de distribuţie a frecvenţelor (XXII, 6—167) care, deşi aproximativă, conduce la rezultate în acord satisfăcător cu experienţa, prin intermediul unor calcule relativ simple.

Relaţia (XXII, 6—167) cu notaţia:

$$\frac{12\pi V}{u^3} = A$$

ia forma simplă:

$$dZ_\nu = A\nu^2 d\nu . \qquad \text{(XXII, 6—167')}$$

Pentru determinarea constantei A, vom aplica condiţia de normare evidentă $\int dZ_\nu = 3N$, astfel încît:

$$A \int_0^{\nu_m} \nu^2 d\nu = 3N, \qquad \text{(XXII, 6—173)}$$

în care ν_m este frecvenţa maximă de vibraţie a oscilatorilor reticulari cuplaţi. Prin integrare, din relaţia (XXII, 6—173) se obţine:

$$A = \frac{9N}{\nu_m^3} . \qquad \text{(XXII, 6—174)}$$

Introducînd acest rezultat în relaţia (XXII, 6—167'), se găseşte următoarea lege de distribuţie a frecvenţelor într-un cristal izotrop:

$$dZ_\nu = \frac{9N}{\nu_m^3} \nu^2 d\nu. \qquad \text{(XXII, 6—175)}$$

Energia unui oscilator poate fi calculată cu ajutorul formulei generale:

$$\varepsilon = kT^2 \frac{\partial \ln Z_o}{\partial T} , \qquad \text{(XXII, 6—176)}$$

în care suma de stare vibraţională Z_v este dată de următoarea expresie:

$$Z_v = \left(1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}\right)^{-1}.$$

Ţinînd seama de acest rezultat, energia ε ia forma:

$$\varepsilon = \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}. \qquad \text{(XXII, 6—177)}$$

Energia totală a unui solid monoatomic, E, este dată de integrala $\int \varepsilon(\nu)\, dZ_\nu$.

Introducînd sub semnul integrală numărul de oscilatori dZ_ν şi energia $\varepsilon(\nu)$, potrivit relaţiilor (XXII, 6—175), respectiv (XXII, 6—177), rezultă:

$$E = \frac{9N}{\nu_m^3} \int_0^{\nu_m} \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \nu^2 d\nu. \qquad \text{(XXII, 6—178)}$$

Prin definiţie:

$$C_V = \frac{\partial E}{\partial T},$$

aşa încît:

$$C_V = \frac{9N}{\nu_m^3} \int_0^{\nu_m} \frac{h\nu^3 e^{\frac{h\nu}{kT}}}{\left(e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1\right)^2} \frac{h\nu}{kT^2} d\nu$$

sau

$$C_V = \frac{9Nk}{\nu_m^3} \int_0^{\nu_m} \left(\frac{h\nu^2}{kT}\right)^2 \frac{e^{\frac{h\nu}{kT}}}{\left(e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1\right)^2} d\nu. \qquad \text{(XXII, 6—179)}$$

Pentru integrare, vom opera schimbarea de variabilă:

$$\frac{h\nu}{kT} = x,$$

astfel încît

$$\nu = \frac{kT}{h} x$$

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

şi

$$\mathrm{d}\nu = \frac{kT}{h}\,\mathrm{d}x\,.$$

Expresia (XXII, 6—179), în termenii variabilei x, devine:

$$C_V = \frac{9Nk}{\nu_m^3}\left(\frac{kT}{h}\right)^3 \int_0^{\frac{\Theta_D}{T}} \frac{x^4\,\mathrm{e}^x\,\mathrm{d}x}{(\mathrm{e}^x-1)^2}, \qquad \text{(XXII, 6—180)}$$

în care

$$\theta_D = \frac{h\nu_m}{k}. \qquad \text{(XXII, 6—181)}$$

Mărimea θ_D are dimensiunea unei temperaturi şi poartă numele de *temperatura caracteristică Debye*. Pentru continuarea calculelor, să izolăm din expresia (XXII, 6—180) integrala:

$$I = \int_0^{\frac{\Theta_D}{T}} \frac{x^4\,\mathrm{e}^x\,\mathrm{d}x}{(\mathrm{e}^x-1)^2}\,.$$

Operînd o integrare prin părţi cu:

$$x^4 = u$$

şi

$$\frac{\mathrm{e}^x\,\mathrm{d}x}{(\mathrm{e}^x-1)^2} = \mathrm{d}v\,,$$

astfel încît

$$4x^3\,\mathrm{d}x = \mathrm{d}u$$

şi

$$v = -\frac{1}{\mathrm{e}^x-1}\,,$$

se obţine:

$$I = -\frac{x^4}{\mathrm{e}^x-1}\Bigg|_0^{\frac{\Theta_D}{T}} + 4\int_0^{\frac{\Theta_D}{T}} \frac{x^3}{\mathrm{e}^x-1}\,\mathrm{d}x$$

sau

$$I = 4\int_0^{\frac{\Theta_D}{T}} \frac{x^3}{\mathrm{e}^x-1}\,\mathrm{d}x - \left(\frac{h\nu_m}{kT}\right)^4 \frac{1}{\mathrm{e}^{\frac{h\nu_m}{kT}}-1}.$$

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Ținînd seama de acest rezultat, expresia (XXII, 6—180) devine :

$$C_V = \frac{9Nk}{\nu_m^3}\left(\frac{kT}{h}\right)^3\left[4\int_0^{\frac{\Theta_D}{T}}\frac{x^3}{e^x-1}\,dx-\left(\frac{h\nu_m}{kT}\right)^4\frac{1}{e^{\frac{h\nu_m}{kT}}-1}\right]=$$

$$=3R\left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3\left[12\int_0^{\frac{\Theta_D}{T}}\frac{x^3}{e^x-1}\,dx-3\left(\frac{\Theta_D}{T}\right)^4\frac{1}{e^{\frac{\Theta_D}{T}}-1}\right]= \qquad \text{(XXII, 6—182)}$$

$$=3R\left[12\left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3\int_0^{\frac{\Theta_D}{T}}\frac{x^3}{e^x-1}\,dx-3\left(\frac{\Theta_D}{T}\right)\frac{1}{e^{\frac{\Theta_D}{T}}-1}\right].$$

Funcția :

$$D\left(\frac{\theta_D}{T}\right)=12\left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3\int_0^{\frac{\Theta_D}{T}}\frac{x^3}{e^x-1}\,dx-3\left(\frac{\Theta_D}{T}\right)\frac{1}{e^{\frac{\Theta_D}{T}}-1} \qquad \text{(XXII, 6—183)}$$

poartă numele de *funcția lui Debye*. Aceasta depinde numai de valoarea argumentului $\frac{\Theta_D}{T}$ și este tabelată (Apendice XVII).

Să vedem acum dacă prin extrapolarea formulei (XXII, 6—182), pentru temperaturi ridicate, se regăsește valoarea capacității calorifice a solidelor monoatomice, prevăzută de principiul echipartiției energiei. Pentru $T \to \infty$, argumentul x ia valori mici, astfel încît exponențiala de la numitorul integralei din formula (XXII, 6—182) poate fi pusă sub forma :

$$e^x = 1 + x$$

sau

$$e^x - 1 = x,$$

așa încît :

$$\int_0^{\frac{\Theta_D}{T}}\frac{x^3}{e^x-1}\,dx=\int_0^{\frac{\Theta_D}{T}}x^2\,dx=\frac{1}{3}\left(\frac{\Theta_D}{T}\right)^3.$$

Introducînd acest rezultat în (XXII, 6—183) și (XXII, 6—182), se obține :

$$\lim_{T\to\infty} D\left(\frac{\Theta_D}{T}\right)=\left[12\left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3\frac{1}{3}\left(\frac{\Theta_D}{T}\right)^3-3\right]=1$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

şi

$$\lim_{T\to\infty} C_V = 3R.$$

S-a regăsit şi în acest caz valoarea limitei superioare a capacităţii calorifice care corespunde cu cea calculată pe baza principiului echipartiţiei energiei.

Să analizăm în continuare dependenţa capacităţii calorifice de temperatură ce se obţine prin particularizarea relaţiei (XXII, 6—182), în domeniul temperaturilor joase. Integrala

$$I_1 = \int_0^{\frac{\Theta_D}{T}} \frac{x^3}{e^x - 1}\,dx,$$

care figurează în relaţia (XXII, 6—182), poate fi pusă sub forma:

$$I_1 = \int_0^{\frac{\Theta_D}{T}} \frac{x^3\ e^{-x}}{1-e^{-x}}\,dx.$$

Cum

$$\frac{1}{1-e^{-x}} = 1 + e^{-x} + e^{-2x} + e^{-3x} + \ldots,$$

$$I_1 = \int_0^{\frac{\Theta_D}{T}} x^3(1 + e^{-x} + e^{-2x} + e^{-3x} + \ldots)\,e^{-x}\,dx =$$

$$= \int_0^{\frac{\Theta_D}{T}} x^3\,e^{-x}\,dx + \int_0^{\frac{\Theta_D}{T}} x^3\,e^{-2x}\,dx + \int_0^{\frac{\Theta_D}{T}} x^3 e^{-3x}\,dx +$$

$$+ \int_0^{\frac{\Theta_D}{T}} x^3\,e^{-4x}\,dx + \ldots = \sum_{n=1}^{\infty} \int_0^{\frac{\Theta_D}{T}} x^3\,e^{-nx}\,dx.$$

Operînd în I_1 o integrare prin părţi cu $x^3 = u$ şi $e^{-nx} = dv$, se obţine, pentru $T \to 0$,

$$\int_0^{\frac{\Theta_D}{T}} x^3\,e^{-nx}\,dx = \frac{3}{n}\int_0^{\frac{\Theta_D}{T}} x^2\,e^{-nx}\,dx.$$

Repetînd integrarea prin părţi, rezultă:

$$\int_0^{\frac{\Theta_D}{T}} x^3\,e^{-nx}\,dx = \frac{3}{n}\,\frac{2}{n}\,\frac{1}{n}\,\frac{1}{n} = \frac{6}{n^4},$$

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

astfel încît:

$$I_1 = 6\left(\frac{1}{1^4} + \frac{1}{2^4} + \frac{1}{3^4} + \ldots\right).$$

Calculul sumei seriei din paranteză a condus la valoarea $\frac{\pi^4}{90}$, și deci:

$$I_1 = \frac{\pi^4}{15}.$$

Ținînd seama de acest rezultat, precum și de faptul că:

$$\lim_{T\to 0} \frac{\Theta_D}{T} \frac{1}{e^{\frac{\Theta_D}{T}} - 1} = 0,$$

urmează că, în domeniul temperaturilor joase, relația (XXII, 6—182) ia forma particulară:

$$C_V = \frac{12}{5}\pi^4 R\left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3. \qquad \text{(XXII, 6—184)}$$

S-a regăsit în acest fel și dependența capacității calorifice a corpurilor solide de puterea a treia a temperaturii absolute în domeniul temperaturilor joase. Din compararea relației (XXII, 6—184), dedusă teoretic, cu relația (XXII, 6—157), stabilită pe cale experimentală, se obține:

$$a = \frac{12}{5}\pi^4 R\left(\frac{1}{\Theta_D}\right)^3.$$

În figura XXII—30 se compară curba $C_V(T)$ calculată pe baza formulei (XXII, 6—182) cu curbele experimentale obținute pentru diamant, cupru și argint [1]. Concordanța poate fi apreciată ca foarte bună.

O comparație între rezultatele obținute prin asimilarea cristalului cu un mediu continuu și cele riguroase, în care se ține seama de structura reticulară, se poate efectua relativ ușor tratînd cu ajutorul acestor modele dependența capacității calorifice a unui cristal unidimensional, format din atomi identici de temperatură. La rezolvarea problemei propuse, vom utiliza drept punct de plecare relația evidentă pentru calculul energiei unui cristal unidimensional format din oscilatori cuplați,

$$E = \int_0^{k_{\max}} \frac{\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1}\, dZ_k\, dk, \qquad \text{(XXII, 6—185)}$$

[1] J. R. Partington, op. cit., p. 335.

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

în care toate mărimile au semnificații cunoscute [1]. Avînd în vedere relația (XXII, 6—139), urmează că fiecărui interval $\Delta k = 2\pi L$ (L — fiind lungimea cristalului) îi corespund două moduri de vibrație, așa încît:

$$dZ_k = \frac{L}{\pi}. \qquad \text{(XXII, 6—186)}$$

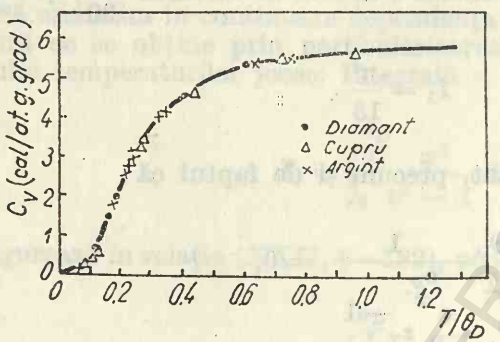


Fig. XXII—30. Dependența capacității calorifice a corpurilor solide de temperatură.

În asemenea condiții, relația (XXII, 61—185) ia forma:

$$E = \frac{L}{\pi}\int_0^{k_{max}} \frac{\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1}\, dk$$

sau

$$E = \frac{L}{\pi}\int_0^{\omega_{max}} \frac{\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1}\, \frac{dk}{d\omega}\, d\omega. \qquad \text{(XXII, 6—187)}$$

În cazul modelului lui Debye, ținînd seama de relația (XXII, 6—160), rezultă:

$$\frac{dk}{d\omega} = \frac{1}{v}. \qquad \text{(XXII, 6—188)}$$

Introducînd acest rezultat în relația (XXII, 6—187), se obține:

$$E = \frac{L}{\pi v}\int_0^{\omega_{max}} \frac{\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1}\, d\omega. \qquad \text{(XXII, 6—189)}$$

Dacă se ține seama de structura reticulară a cristalului, valorificarea relației (XXII, 6—187) trebuie să fie făcută luînd în considerare legea de dispersie (XXII, 6—134). În asemenea condiții:

$$k = \frac{2}{a}\arcsin\frac{\omega}{\omega_{max}}$$

[1] Ch. Kittel, „Vvedenie v fiziku tverdogo tela", Moskva, 1957, p. 106.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

și

$$\frac{dk}{d\omega} = \frac{2}{a(\omega^2_{max} - \omega^2)^{1/2}}. \qquad \text{(XXII, 6—190)}$$

Introducînd acest rezultat în relația (XXII, 6—187), se obține:

$$E = \frac{2\hbar L}{\pi a} \int_0^{\omega_{max}} \frac{\omega \, d\omega}{\left(e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1\right)\left(\omega^2_{max} - \omega^2\right)^{1/2}}. \qquad \text{(XXII, 6—191)}$$

Prin derivare în raport cu temperatura a funcțiilor $E(T)$, din (XXII, 6 — 189) și (XXII, 6—191) se obțin funcțiile $C_V(T)$ pentru cele două aproximații considerate. În figura XXII—31 se redau aceste funcții pentru $\Theta_D = 200°K$ [1].

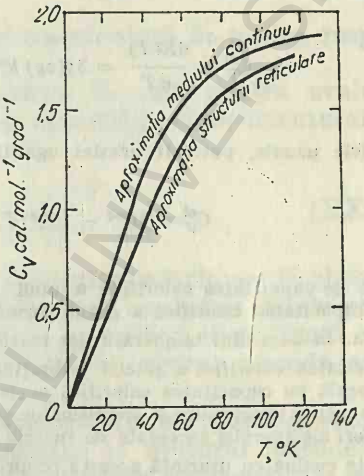


Fig. XXII — 31. — Dependența capacității calorifice a unui cristal unidimensional monoatomic de temperatură.

Teoria prezentată a capacității calorifice a solidelor a fost dezvoltată în ipoteza că numai vibrațiile rețelei contribuie la valoarea acestei proprietăți. Se pune acum problema, în ce măsură este unică această contribuție. Într-adevăr, dacă pentru exemplificare vom considera un metal monovalent, cei N electroni de valență ar trebui să aducă o contribuție suplimentară la capacitatea calorifică egală cu $\frac{3}{2} R$. După cum am văzut, experiența infirmă însă această presupunere. Lipsa unei contribuții sensibile a electronilor de valență la valoarea capacității calorifice a solidelor se datorește faptului deja semnalat că numai o mică fracțiune din electronii de valență situați la distanța kT de nivelul Fermi pot să fie excitați termic și, ca atare, să contribuie la valoarea capacității calorifice a cristalului. Avînd în vedere că electronii de valență ocupă o zonă cu lărgimea de aproximativ 5 eV, se înțelege de ce contribuția electronilor la capacitatea calorifică este neglijabilă.

Din punct de vedere cantitativ, contribuția electronilor de valență la capacitatea calorifică poate fi redată pornind de la expresia energiei totale a unui sistem de N electroni [2].

$$E(T) = E(0) + \frac{3}{2} kT2\rho(\varepsilon_F) \; kT,$$

[1] M. Blackmann, op. cit., prima referință.

[2] Ch. A. Wert, R. M. Thomson, op. cit., p. 269.

în care $E(0)$ reprezintă energia stării fundamentale a electronilor în rețea, iar densitatea stărilor cu valori ale energiei apropiate de energia Fermi $\rho(\varepsilon_F)$, potrivit relațiilor (XXII, 6—124') și (XXII, 6—129), are forma :

$$\rho(\varepsilon_F) = \left(\frac{dN'}{d\varepsilon}\right)_{\varepsilon=\varepsilon_F} = \frac{3}{4}\frac{N}{\varepsilon_F}.$$

În asemenea condiții, energia $E(T)$ devine :

$$E(T) = E(0) + \frac{3}{2} NkT \frac{3}{2}\frac{kT}{\varepsilon_F}.$$

Contribuția electronilor de valență la capacitatea calorifică a cristalului, xse obține acum cu ușurință, după cum urmează :

$$C_V^{el} = \frac{dE(T)}{dT} = 3\rho(\varepsilon_F)\, k^2 T = \frac{3}{2} Nk \left(\frac{3kT}{\varepsilon_F}\right).$$

Pentru cristalele uzuale, potrivit acestei egalități,

$$C_V^{el} = (10^{-4} - 10^{-3})\, T \quad \text{cal/at.g.grad.}$$

Spre deosebire de capacitatea calorifică a unui gaz perfect monoatomic, independentă de temperatură, capacitatea calorifică a gazului constituit din electroni de valență crește liniar cu temperatura. În domeniul temperaturilor foarte joase, capacitatea calorifică C_V^{el} depășește cu mult capacitatea calorifică a rețelei (vibrațională), capacitatea calorifică experimentală fiind practic egală cu capacitatea calorifică a electronilor de valență [1]. Studiul dependenței capacității calorifice electronice a metalelor de temperatură permite determinarea densității stărilor cu valori ale energiei apropiate de energia Fermi $\rho(\varepsilon_F)$. Într-adevăr, din panta dreptei $C_V^{el}(T)$, se poate evalua cu ușurință aceasta proprietate a solidelor metalice.

Pentru valorificarea formulei (XXII, 6—182) este necesară cunoașterea frecvențelor ν_m, respectiv a temperaturii caracteristice Debye. În acest scop, s-au elaborat metode bazate pe determinarea :

— vitezei de propagare a sunetului în cristale,

— temperaturii de topire a cristalelor,

— coeficientului de compresibilitate al cristalelor,

— frecvențelor radiațiilor reziduale din spectrele de infraroșu ale cristalelor.

Metoda de determinare a frecvenței maxime, ν_m, din măsurători ale vitezei de propagare a sunetului, poate fi fundamentată cu ușurință observînd că, potrivit relației (XXII, 6—174),

$$\nu_m^3 = \frac{9N}{A}.$$

[1] C. Chang, C. Wei, P. Beck, *Phys. Rev.*, **120**, 426 (1960).

Întrucît, așa cum s-a arătat, $A = \frac{12\pi V}{u^3}$,

$$\nu_m = u \sqrt[3]{\frac{3N}{4\pi V}}. \qquad \text{(XXII, 6—192)}$$

Cunoscînd deci viteza de propagare a sunetului în cristalul cu volumul atomic V, pe baza formulei (XXII, 6—192), se evaluează frecvența maximă ν_m. Determinarea frecvenței maxime, ν_m, din măsurători ale temperaturii de topire, se bazează pe o formulă stabilită de Lindemann [1] (Apendice XVIII).

$$\nu_m = 2{,}8 \cdot 10^{12} \sqrt{\frac{T_t}{A V^{\frac{2}{3}}}}, \qquad \text{(XXII, 6—193)}$$

în care T_t și A reprezintă temperatura absolută de topire, respectiv masa atomică.

Einstein [2] a stabilit următoarea formulă pentru evaluarea frecvenței maxime, ν_m, din măsurători ale densității ρ și coeficientului de compresibilitate χ (Apendice XIX).

$$\nu_m = \frac{3 \cdot 10^7}{A^{1/3}\, \chi^{1/2}\, \rho^{1/6}}. \qquad \text{(XXII, 6—194)}$$

Din cele arătate în paragraful anterior, referitoare la absorbția radiațiilor infraroșii de către cristalele ionice, și analizînd datele prezentate în tabloul XXII—8, rezultă că frecvența ν_m poate fi identificată cu frecvența radiației reziduale. Această observație a sugerat metoda spectrală de determinare a frecvenței maxime ν_m.

În tabloul XXII—11 sînt redate pentru comparație valorile temperaturilor caracteristice Debye, obținute cu ajutorul metodelor descrise. În coloana a II-a a tabloului au fost trecute temperaturile caracteristice calculate din valorile experimentale ale capacităților calorifice atomice sau molare, C_V, cu ajutorul formulei (XXII, 6—182).

TABLOUL XXII—11

Comparație între valorile temperaturilor caracteristice Debye, în °K determinate prin diferite metode [3]

Substanța	Din C_V	Din viteza sunetului	Din temperatura de topire	Din coeficientul de compresibilitate	Din date spectrale
Pb	88	83	87	126	—
Ag	215	212	208	235	—
KCl	218	230	271	165	230
Cu	315	329	322	295	—
Al	390	399	365	355	—

[1] F. A. Lindemann, *Phys. Z.*, **11**, 609 (1910); *Engineering*, **94**, 515 (1912).
[2] A. Einstein, *Ann. Phys.*, **34**, 170, 590 (1910—1911); **35**, 679 (1911).
[3] A. Eucken, E. Wicke, „Grundriss der Physikalischen Chemie", Leipzig, 1959, p. 173.

Rezultatele obţinute pot fi generalizate pentru a reda dependenţa capacităţii calorifice molare a compuşilor chimici de temperatură [1]. Astfel, în cazul compuşilor ionici de tip Me^+X^-, a fost propusă o sumă de funcţii Einstein şi Debye,

$$C_V = E\left(\frac{\Theta}{T}\right) + D\left(\frac{\Theta_D}{T}\right),$$

în care temperaturile caracteristice Θ şi Θ_D se evaluează din măsurători ale temperaturii de topire, respectiv ale frecvenţei radiaţiei reziduale. In tabloul XXII—12 se compară rezultatele obţinute prin aplicarea acestei formule cu valorile capacităţilor calorifice ale clorurii de potasiu, C_P, experimentale. Evident, la valorile calculate s-a adăugat corecţia necesară pentru obţinerea valorilor capacităţii calorifice molare la presiune constantă C_P.

TABLOUL XXII—12

Valorile capacităţii calorifice molare (în cal/mol.grad) a clorurii de potasiu pentru diferite temperaturi

T°K	C_P calc.	C_P exper.
22,8	1,086	1,16
26,9	1,61	1,52
30,1	2,12	1,96
33,7	2,68	2,50
48,3	4,95	5,70
57,6	6,21	6,12
70,0	7,50	7,58
86,0	8,79	8,72
235	11,68	11,78
416	12,42	12,72
550	12,70	13,18

TABLOUL XXII—13

Valorile capacităţii calorifice molare (în cal/mol.grad) a amoniacului solid la diferite temperaturi (Θ_D) = 217,3°K)

T°K	C_V calc.	C_V exper.
24,95	0,66	0,69
27,85	0,875	0,885
28,55	0,93	0,93
30,60	1,097	1,105
33,30	1,33	1,34
33,40	1,42	1,44

O altă formulă propusă pentru dependenţa capacităţii calorifice molare a compuşilor chimici de temperatură este:

$$C_V = 3R\left(\frac{\Theta_D^1}{T}\right) + 3R\left(\frac{\Theta_D^2}{T}\right),$$

în care Θ_D^1 şi Θ_D^2 reprezintă temperaturile caracteristice Debye ale celor doi ioni. Pentru compuşii constituiţi din ioni cu mase comparabile, se poate introduce o temperatură caracteristică Debye mijlocie, Θ_D, astfel încît formula precedentă să devină:

$$C_V = 6R\left(\frac{\Theta_D}{T}\right).$$

În ce priveşte dependenţa capacităţii calorifice molare a cristalelor moleculare de temperatură, aceasta este redată de ecuaţia (XXII, 6—182):

$$C_V = 3RD\left(\frac{\Theta_D}{T}\right),$$

în care Θ_D reprezintă temperatura caracteristică a moleculei. În tabloul XXII—13 se redau, pentru comparaţie, valorile capacităţii calorifice molare a amoniacului solid, calculate cu ajutorul formulei (XXII, 6—182), precum şi cele experimentale. Concordanţa poate fi apreciată ca excelentă.

[1] J. R. Partington, op. cit., p. 335—337.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

6.6. NOȚIUNEA DE FONON. DISTRIBUȚIA FONONILOR

În considerarea interacției dintre electronii de conductibilitate sau radiațiile electromagnetice și rețelele cristaline (interacție care, după cum se va arăta, permite înțelegerea proprietăților electrice și optice ale solidelor) își dovedește utilitatea introducerea unor cuasiparticule asociate vibrațiilor rețelei, pe care le vom denumi *fononi*. Energia unui oscilator reticular are forma cunoscută [1]:

$$\varepsilon = \left(n + \frac{1}{2} \right) h\nu. \qquad \text{(XXII, 6—195)}$$

Această energie poate să varieze cu cantitatea $\Delta\varepsilon = nh\nu$, astfel încît $\Delta n = \pm 1$. Prin urmare, în interacția dintre rețea și electroni sau radiații electromagnetice, energia unei vibrații se poate modifica doar cu cantitatea $h\nu$. Dacă $\Delta n = -1$, înseamnă că rețeaua a emis o cuantă elementară de energie (un fonon). Corespunzător, tranziția $\Delta n = +1$ indică absorbția unui fonon de către rețea. În ce privește aspectul corpuscular al vibrațiilor rețelei, cristalul poate fi asimilat cu un recipient ce conține un gaz fononic iar tranzițiile $\Delta n = \pm 1$ indică apariția și anihilarea unor asemenea cuasiparticule.

Dacă în formula (XXII, 6—195) se neglijează energia de nul, obținem:

$$\varepsilon = nh\nu. \qquad \text{(XXII, 6—196)}$$

Acest rezultat arată că unei oscilații de frecvență ν i se poate asocia un număr de fononi egal cu n. Operînd în (XXII, 6—196) o mediere, rezultă [2]:

$$\bar{\varepsilon} = \bar{n}h\nu, \qquad \text{(XXII, 6—197)}$$

în care energia medie $\bar{\varepsilon}$ se obține printr-un calcul statistic și este dată de formula (XXII, 6—177). În asemenea condiții, din (XXII, 6—197) se obține pentru numărul mediu de fononi corespunzători undei de frecvență ν, expresia:

$$\bar{n} = \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}, \qquad \text{(XXII, 6—198)}$$

care ne arată că sistemele de fononi sînt descrise de statistica Bose-Einstein.

---

[1] P. Kireev, op. cit., p. 424.
[2] V. Sergiescu, op. cit., p. 97.

Capitolul XXIII

SOLIDE REALE

1. GENERALITĂȚI

Cristalul perfect sau ideal reprezintă o stare limită a materiei realizabilă la 0°K. Corpusculele nodale ale cristalului perfect trebuie să ocupe poziții caracterizate prin valori minime ale energiei potențiale, formînd o rețea periodic tridimensională în sensul strict geometric al acestei noțiuni[1]. Deoarce materia în stare cristalină se găsește la temperaturi diferite de 0°K, absorbția de energie termică duce la apariția unor imperfecțiuni prin deplasarea corpusculelor nodale față de pozițiile de echilibru. Pe de altă parte, cum în principiu nu există substanțe cu puritate absolută, rezultă că și impuritățile produc abateri de la periodicitatea tridimensională trebuind, ca atare, a fi tratate drept imperfecțiuni.

Unele din proprietățile fizice și chimice ale solidelor, cum ar fi conductibilitatea electrică și reactivitatea chimică, nu ar putea fi concepute dacă acestea s-ar găsi în stare de solid perfect. Asemenea proprietăți poartă numele de *proprietăți sensibile la structură*. Proprietățile care nu depind de gradul de perfecțiune al cristalelor ca, de exemplu, capacitatea calorifică, se numesc *proprietăți insensibile la structură*.

Pe baza celor arătate, ajungem la concluzia că, în condiții normale de lucru cu cristalele, acestea conțin diverse defecte (imperfecțiuni) ce le conferă însușiri de *cristale reale*.

Potrivit unei clasificări a defectelor de rețea după geometria lor, acestea se împart în:

defecte punctuale,

defecte liniare (dislocații),

defecte superficiale (suprafețele monocristalelor, ale granulelor cristaline),

defecte de volum (crăpături, incluziuni ale altor faze).

În cele ce urmează, vom descrie cîteva din imperfecțiunile rețelelor cristaline, indicînd modul de calcul al concentrației acestora, precum și modificările introduse de existența defectelor de rețea în sistemul zonal al cristalului perfect, analizat în capitolul precedent.

---

[1] Vibrațiile termice ale corpusculelor nodale au fost totuși prezentate în capitolul anterior, întrucît acestea nu modifică esențial structura cristalului ideal. Într-adevăr, poziția mijlocie a fiecărei corpuscule nodale oscilante este chiar poziția sa de echilibru.

BCU CLUJ UNIVERSITY LIBRARY

2. DEFECTE PUNCTUALE

Pentru descrierea defectelor punctuale este avantajos să se analizeze simultan cristalele reale în care acestea sînt conținute [1].

Cristale imperfecte. Acestea se caracterizează prin perturbări în ordinea de dispunere a corpusculelor nodale în rețea. În rețelele cristaline, unii atomi părăsesc pozițiile caracterizate prin valori minime ale energiei potențiale, dînd naștere la două tipuri de defecte : defecte de tip Schottky [2] și defecte de tip Frenkel [3].

Defectele de tip Schottky sînt constituite din noduri neocupate ale rețelei (vacanțe, goluri). În cazul cristalelor monoatomice ca, de exemplu, cristalele de germaniu, un asemenea defect este echivalent cu un nod neocupat. Un defect de tip Schottky într-un cristal ionic de forma Me^+X^- constă dintr-o pereche de vacanțe din care una anionică și alta cationică

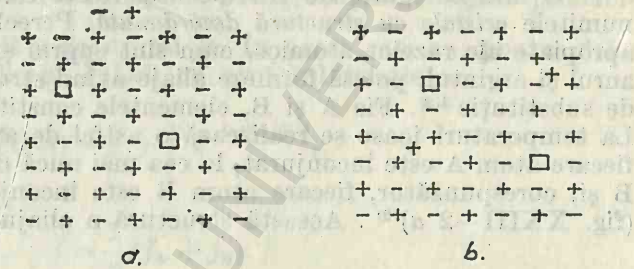


Fig. XXIII—1. — Cristale reale cu defecte tip Schottky (*a*) și defecte tip Frenkel (*b*).

(fig. XXIII—1 *a*). Acest tip de defecte poate fi întîlnit și în cristalele moleculare. Defectele de tip Schottky iau naștere prin deplasarea unor corpuscule (atomi, ioni, molecule) din pozițiile nodale la suprafața cristalelor în urma absorbției de energie termică.

Punerea în evidență a nodurilor vacante și măsurarea concentrației acestora, se pot realiza prin compararea alungirii relative a unei probe $\frac{\Delta l}{l}$ cu variația relativă a perioadei rețelei $\frac{\Delta a}{a}$ (determinată din date roentgenografice) în urma încălzirii. Dată fiind adăugarea de atomi pe suprafața cristalului în urma formării vacanțelor, alungirea relativă este sensibilă la prezența acestora. Perioada rețelei și variația sa relativă nu se modifică în urma apariției vacanțelor, așa încît $\frac{\Delta l}{l} > \frac{\Delta a}{a}$. Diferența $\frac{\Delta l}{l} - \frac{\Delta a}{a}$ poate să servească drept măsură pentru concentrația defectelor de tip Schottky [4]. Acest procedeu a fost aplicat pentru studiul vacanțelor ce apar în rețeaua aluminiului prin încălzire [5].

---

[1] A. L. G. Rees, „Himia kristallov s defektami", Moskva, 1956, p. 11.
[2] W. Schottky, *Z. phys. Chem.*, B 29, 335 (1935).
[3] I. Frenkel, *Z. Physik*, 35, 652 (1926).
[4] Ch. Kittel, „Introducere în fizica solidului", București, 1971, p. 679.
[5] R. O. Simons, R. W. Baluffi, *Phys. Rev.*, 117, 52 (1960).

Defectele de tip Frenkel sînt constituite din atomi deplasaţi din poziţiile nodale normale în poziţii interstiţiale şi din vacanţele eliberate (fig. XXIII—1 *b*). Aceste defecte se întîlnesc frecvent în cristalele ionice. Un criteriu geometric referitor la apariţia cu precădere a defectelor de tip Schottky sau Frenkel în cristalele ionice poate fi formulat după cum urmează: dacă valorile razelor ionice ale anionului şi cationului sînt apropiate, se formează preferenţial defecte de tip Schottky; în cazul cînd razele ionice diferă, se formează defecte de tip Frenkel, poziţiile interstiţiale fiind ocupate de ionul cu raza mai mică. Pentru exemplificare, menţionăm clorura de potasiu care conţine defecte de tip Schottky ($r_{Cl^-} = 1{,}81$Å, $r_{K^+} = 1{,}33$Å) şi bromura de argint care conţine defecte de tip Frenkel ($r_{Br^-} = 1{,}95$Å, $r_{Ag^+} = 1{,}13$Å). Structura de cristal imperfect permite înţelegerea fenomenelor de difuzie şi conductibilitate ionică. Într-adevăr, aceste fenomene ar fi de neconceput dacă toate poziţiile nodale ale reţelei ar fi ocupate.

O altă categorie de cristale imperfecte este reprezentată prin aşa-numitele *cristale cu structură dezordonată*. Perechile de metale cu valori apropiate ale razelor atomice, cum sînt cuprul şi zincul, cuprul şi aurul, aurul şi argintul, pot să formeze aliaje avînd structura unor soluţii solide de substituţie [1,2]. Fie A şi B, elementele constitutive ale aliajului binar. La temperaturi joase se realizează o astfel de aranjare a atomilor, încît fiecare atom A este înconjurat, la cea mai mică distanţă, numai de atomi B şi, corespunzător, fiecare atom B este înconjurat numai de atomi A (fig. XXIII—2 *a*) [2]. Această structură a aliajului se numeşte ordonată

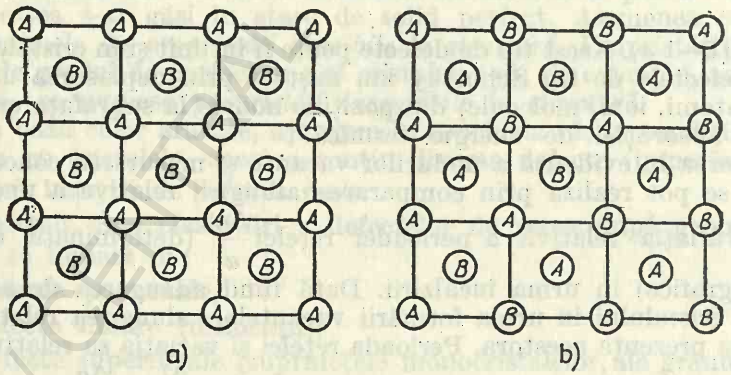


Fig. XXIII—2. — Reprezentarea în plan a suprareţelei (*a*) şi a reţelei dezordonate (*b*) pentru un aliaj ce se formează între elementele A şi B.

Gradul de ordonare scade cu creşterea temperaturii, astfel încît la temperaturi ridicate se realizează o structură dezordonată (fig. XXIII—2 *b*), în care atomii A şi B se distribuie la întîmplare în oricare dintre noduri. În cazul aliajului Cu—Zn, structura ordonată, denumită şi *suprareţea*, este formată prin întrepătrunderea a două reţele cubice avînd nodurile ocupate de atomi de cupru, respectiv de zinc. Imperfecţiunile de reţea

[1] V. Sergiescu, op. cit., p. 114.
[2] Ch. Kittel, „Vvedenie v fiziku tverdogo tela", Moskva, 1957, p. 395.

care apar în structurile dezordonate sînt constituite din noduri de tip A, ocupate de atomi B, și noduri de tip B, ocupate de atomi A. Suprarețelele și structurile dezordonate ale aliajelor pot fi puse în evidență cu ajutorul datelor analizei roentgenostructurale. În aliajul Cu — Zn, cele două rețele cubice întrepătrunse apar ca o rețea cubică centrată intern, de tipul clorurii de cesiu. Pentru un aliaj AB în stare ordonată avînd această structură, atomii A ocupă în celula elementară punctele 000 iar atomii B, punctele $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$. În asemenea condiții, factorul structural [1] de difracție ia forma [2]

$$F(hkl) = f_A + f_B\, e^{-i\pi(h+k+l)},$$

care, întrucît $f_A \neq f_B$, nu poate să ia decît valori diferite de zero. Punctele 000 și $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ ale structurii dezordonate pot fi ocupate cu egală probabilitate atît de atomii A, cît și de atomii B. În acest caz, se poate defin un factor structural mijlociu $\bar{F}(hkl)$ cu ajutorul relației:

$$\bar{F}(hkl) = \bar{f} + \bar{f}\, e^{-i\pi(h+k+l)},$$

în care

$$\bar{f} = \frac{1}{2}(f_A + f_B).$$

Se observă cu ușurință că valoarea acestui factor structural mijlociu se anulează, dacă suma $h + k + l$ este egală cu un număr impar.

Pe baza celor arătate, rezultă că diagramele Debye-Scherrer sau difractogramele structurilor ordonate sînt mai bogate în linii decît diagramele analoage ale structurilor dezordonate. Analiza roentgenostructurală oferă deci un criteriu pe baza căruia se poate face distincția între suprarețele și rețele dezordonate.

Măsurătorile de rezistență electrică permit de asemenea să se distingă între suprarețele și rețele ordonate. Într-adevăr, experiența a arătat că valorile rezistenței electrice a suprarețelelor sînt inferioare valorilor rezistenței electrice a rețelelor dezordonate.

Valorile capacității calorifice a suprarețelelor de tip AB înregistrează creșteri anomale discontinue în jurul unei temperaturi ce poate fi considerată ca temperatură de transformare de la structura ordonată la structura dezordonată. Asemenea transformări de fază, caracterizate printr-o discontinuitate a curbei ce redă dependența capacității calorifice de temperatură, poartă numele de *transformări de fază de speța a 2-a* [3].

Cristale nestoechiometrice. Experiența a arătat că un număr important de compuși chimici cristalini pot să prezinte abateri față de compoziția

---

[1] Vol. I, 2, p. 50.
[2] Ch. Kittel, „Introducere în fizica solidului", București, 1972, p. 700.
[3] L. D. Landau, E. Lifșiț, „Statisticeskaia Fizika", Moskva, 1964, p. 501.

stoechiometrică, fără modificarea fazei. Defectele care există în cristalele acestor compuşi sînt constituite din ioni sau atomi deficitari sau excedentari în raport cu compoziţia stoechiometrică. Prezentăm în continuare cîteva exemple de cristale nestoechiometrice.

Cristalele de clorură de sodiu, încălzite într-o atmosferă de vapori de sodiu, încorporează sodiul în reţea sub formă de ioni. Se obţine în acest fel o clorură de sodiu cristalină nestoechiometrică prin exces de cationi. Electronii rezultaţi în urma ionizării atomului de sodiu se localizează în poziţiile anionice vacante ale reţelei (fig. XXIII—3). Un astfel de electron,

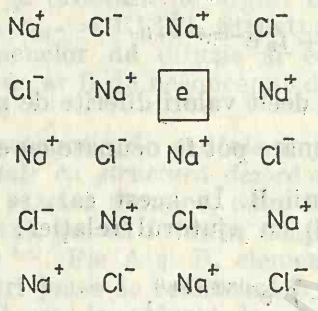


Fig. XXIII—3. — Reprezentarea schematică a clorurii de sodiu cu centri F; e — electron.

localizat într-o poziţie anionică vacantă, poartă numele de *centru F*. Centrii F conferă cristalelor însuşiri electrice şi optice caracteristice. Într-adevăr, după cum vom arăta în capitolele referitoare la proprietăţile corpurilor solide, electronul poate fi eliberat relativ uşor din cîmpul vacanţei anionice în banda de conducţie şi să contribuie astfel la transportul curentului electric. Dacă această promovare se face sub acţiunea radiaţiilor luminoase, centrii F se manifestă printr-o bandă de absorbţie caracteristică, situată în regiunea vizibilă a spectrului [1].

Oxidul de zinc poate de asemenea să prezinte abateri de la compoziţia stoechiometrică prin exces de cationi. Experienţa a arătat că, în urma încălzirii, oxidul de zinc se colorează în galben şi îşi măreşte conductibilitatea electrică. Absorbţia de energie termică are drept consecinţă eliminarea parţială a oxigenului, deplasarea atomilor de zinc excedentari în poziţii interstiţiale şi ionizarea acestor atomi cu formarea cationilor Zn^+ sau Zn^{2+}. Electronii rezultaţi în urma ionizării, localizaţi în cîmpul acestor ioni, pot să fie promovaţi în banda de conducţie, acestei tranziţii corespunzîndu-i şi în acest caz o bandă de absorbţie caracteristică.

Dintre cristalele nestoechiometrice prin exces al componentei anionice, menţionăm cristalele de bromură de potasiu şi iodură de potasiu tratate în vapori de halogen. Atomii de brom şi iod intră în reţea sub formă de ioni. În urma ionizării apar găuri pozitive care se distribuie în poziţiile cationice vacante. O asemenea gaură pozitivă localizată în cîmpul unei vacanţe cationice poartă numele de *centru V*. Fenomenele de ionizare a centrilor V, cu eliberarea găurilor, condiţionează apariţia

[1] Această bandă de absorbţie justifică denumirea de centri F, litera F fiind iniţiala de la cuvîntul *Farbe* care în limba germană înseamnă culoare.

conductibilității electronice (prin găuri de tip *p*) și a unei benzi de absorbție caracteristice, situată în domeniul ultraviolet al spectrului. Un alt exemplu de cristal nestoechiometric prin exces de anioni îl constituie wüstitul, un oxid de fier bivalent care prezintă un ușor exces (sub 1 %) de oxigen. În cazul acestui compus, găurile pozitive se localizează cîte două în cîmpul vacanțelor cationice. Același tip de nestoechiometrie prin exces de anioni se poate pune în evidență și în cristalele compușilor Cu_2O și CuI.

O altă categorie de cristale nestoechiometrice este reprezentată de cristalele unor hidruri ca, de exemplu, cele cu compoziția $ZrH_{2-\delta}$. Atomii de hidrogen se distribuie în golurile tetraedrice ale rețelei zirconiului în cantități inferioare compoziției stoechiometrice ZrH_2.

În continuare, vom descrie cîteva sisteme mixte în care defectele apar în urma formării unor soluții solide.

Soluții solide anomale ale elementelor. Siliciul și germaniul în stare de înaintată puritate prezintă valori relativ reduse ale conductibilității electrice. Aceste elemente pot să dizolve elementele din grupa a III-a (B, Al, Ga) și a V-a (P și As) cu valori ale razelor atomice apropiate de razele atomice ale elementelor de bază. Atomii elementelor dizolvate, tinzînd să realizeze configurații izoelectronice cu atomii rețelei de bază, ionizează, menținînd în cîmpul lor cîte un electron (elementele din grupa a V-a) sau o gaură (elementele din grupa a III-a). Se formează în acest fel așa-numitele *defecte de substituție* (fig. XXIII—4). În urma aplicării

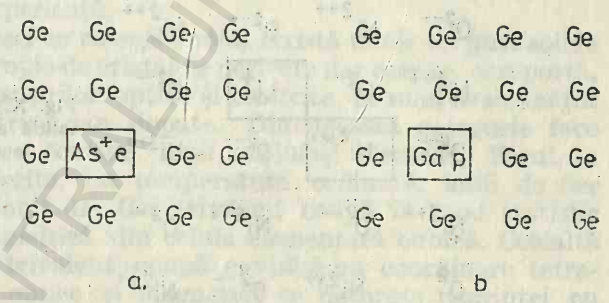


Fig. XXIII—4. — Soluții solide „anomale" de:
a) arsen în germaniu; *e* — electron,
b) galiu în germaniu: *p* — gaură.

unui cîmp exterior, după cum se va arăta într-unul din capitolele următoare, electronii excedentari pot să fie promovați în porțiunea inferioară a benzii de conducție, populînd-o parțial, iar găurile pot să intre în porțiunea superioară a benzii de valență, depopulînd-o parțial. Ținînd seama de criteriul de conductibilitate prezentat în capitolul precedent, rezultă că formarea soluției solide determină valori crescute ale conductibilității electrice în raport cu rețeaua de bază.

Soluții solide eterotipe. Soluțiile solide a două combinații ionice cu același anion și cu cationi diferiți, în stări de valență diferite, au primit denumirea de *soluții solide eterotipe.* Un exemplu de solid real din această categorie îl constituie soluția solidă a bromurii de cadmiu în bromură de argint (fig. XXIII—5). Pentru menținerea neutralității electrice a cristalului este necesar ca fiecare ion de cadmiu să fie însoțit de o vacanță cationică. Dizolvarea halogenurii de cadmiu conferă deci rețelei de bază o importantă valoare a conductibilității ionice.

Semiconductori cu valenţă controlată [1]. În urma formării unor soluţii solide în reţelele cristaline ale unor combinaţii chimice (în special în reţelele oxizilor), pot să apară ioni cu valenţă diferită faţă de ionii reţelei de bază.

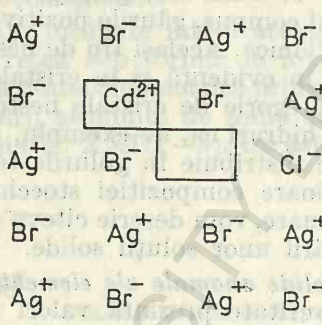


Fig. XXIII—5. — Soluţie solidă eterotipă de bromură de cadmiu în bromură de argint.

Numărul ionilor cu valenţă diferită faţă de ionii reţelei de bază poate fi controlat dizolvînd anumiţi ioni în cantităţi determinate. Acesta este enunţul principiului *valenţei controlate*, elaborat de către Verwey [2]. Pentru exemplificare, să considerăm soluţia solidă a oxidului de litiu (Li_2O) în oxidul de nichel (NiO). După cum se vede în figura XXIII—6, ionii

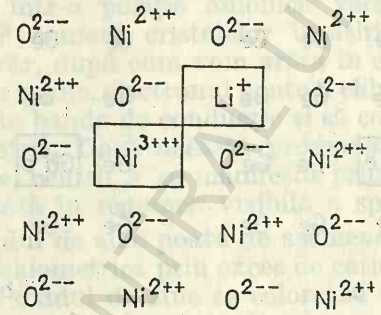


Fig. XXIII—6. — Soluţie solidă a oxidului de litiu în oxid de nichel.

de litiu ocupă poziţii nodale cationice în reţea. Avînd în vedere faptul că ionii de litiu au o sarcină mai mică cu o unitate decît ionii reţelei de bază, pentru menţinerea neutralităţii electrice, unii ioni de nichel capătă o sarcină pozitivă excedentară. Numărul ionilor de nichel trivalent astfel apăruţi este egal cu numărul ionilor de litiu introduşi în soluţia solidă. Sarcina pozitivă excedentară a ionilor de nichel poate fi tratată ca o gaură pozitivă. Ne putem deci aştepta ca formarea soluţiei solide de oxid de litiu în oxid de nichel să confere materialului valori importante ale conductibilităţii electronice prin găuri (de tip *p*). Experienţa a arătat că, în urma introducerii în soluţia solidă a litiului în proporţie

[1] Pentru moment, desemnăm în acest mod o anumită categorie de solide reale, noţiunea de semiconductibilitate urmînd a fi prezentată ulterior.

[2] E. J. W. Verwey, P. W. Haayman, F. C. Romeyn, *Chem. Weekblad*, 44, 705 (1948).

BCU CENTRALA UNIVERSITARĂ

de 10% (procente atomice), conductibilitatea electrică a oxidului de nichel crește de 10^8 ori. Această creștere a conductibilității se realizează fără crearea de vacanțe în rețea, fapt deosebit de important din punct de vedere al însușirilor mecanice pe care trebuie să le prezinte materialul rezultat. Pentru realizarea unei asemenea soluții solide este necesară îndeplinirea a cel puțin două condiții, și anume:

— ionii ce urmează a fi introduși în soluția solidă trebuie să aibă dimensiuni comparabile cu ionii rețelei de bază (diferența între razele ionice nu trebuie să depășească 15 %);

— ionii ce urmează a fi introduși în soluția solidă trebuie să fie mai stabili decît ionii rețelei de bază (al doilea potențial de ionizare al litiului este egal cu 75 eV, pe cînd al treilea potențial de ionizare al nichelului este egal cu 30 eV[1]).

Din analiza exemplului prezentat, rezultă că introducerea în soluție solidă a unor ioni cu valență inferioară ionilor rețelei de bază, stabilizează starea superioară de valență a ionilor rețelei de bază. Dacă însă se introduc în rețea ioni de valență superioară ionilor rețelei de bază, aceștia stabilizează starea de valență inferioară a ionilor rețelei de bază Astfel, introducerea ionilor Ti^{++++} în rețeaua feritei de zinc stabilizează starea de valență doi a ionilor de fier. De fapt, în cîmpul unui ion de fier trivalent se localizează cîte un electron cuasiliber pentru fiecare ion de titan introdus în rețea. Ne așteptăm deci ca ferita de zinc impurificată (dopată) cu bioxid de titan să fie caracterizată prin valori mari ale conductibilității electronice, fapt confirmat de experiență.

Semiconductori intrinseci cu valență dublă. Există unele corpuri solide care posedă însușiri ce le apropie de cristalele perfecte dar care se comportă, din punctul de vedere al însușirilor optice și electrice, în mod asemănător cu cristalele nestoechiometrice sau dopate. Din această categorie face parte magnetita Fe_3O_4 care conține ionii aceluiași element, fierul, în două stări de valență diferite. La temperatura ordinară, ionii de fier bivalent și jumătate din ionii de fier trivalent ocupă în mod statistic cavitățile cu coordinare octaedrică din celula elementară cubică. Cealaltă jumătate a ionilor de fier trivalent ocupă cavități cu coordinare tetraedrică. Însușirile electrice, optice și magnetice se datoresc ușurinței cu care electronii pot fi transferați de la ionii de fier bivalent la ionii de fier trivalent. Unele combinații complexe în stare solidă, de exemplu $CsAuCl_3$, manifestă o comportare asemănătoare. Proprietățile lor se datoresc faptului că aurul se găsește în două stări de valență diferite, formînd ionii complecși $[Au^{I}\ Cl_2]^-$ și $[Au^{III}\ Cl_4]^-$.

3. SISTEME DE NOTAȚIE A DEFECTELOR PUNCTUALE

În paragraful anterior s-au prezentat cîteva noțiuni de „chimie descriptivă" a imperfecțiunilor de rețea. Cum simbolurile și formulele chimice obișnuite redau doar compoziția corpurilor solide, fără specificarea caracterului de solid real al acestora, se impune adoptarea unor sisteme adecvate de notații care să redea sintetic atît compoziția solidelor,

[1] T. Gray, în „Himia tverdogo sostoiania", pod redacției V. Garnera, Moskva, 1961, p. 183.

cît şi imperfecţiunile de reţea. Este de asemenea necesar ca aceste sisteme de notaţii să permită redarea reacţiilor cuasichimice ce au loc în sistemele cu defecte punctuale şi să prezinte uşurinţă la scriere [1]. Prezentăm în continuare trei asemenea sisteme de notaţii după Wagner [2], Schottky [2] şi Rees [1]. În tabloul XXIII — 1 se prezintă notaţiile defectelor ce apar în cristalele imperfecte, după Wagner şi Schottky.

TABLOUL XXIII—1

Notaţiile defectelor de reţea din cristalele imperfecte, după Wagner şi Schottky

Defectul	Notaţia după Wagner	Notaţia după Schottky
Cation într-o poziţie interstiţială	K_z^+	K $\bigcirc^{\cdot}$
Vacanţă cationică	$\square$ (K^+)	K $\square'$
Anion într-o poziţie interstiţială	A_z	A $\bigcirc'$
Vacanţă anionică	$\square$ (A^-)	A $\square^{\cdot}$

Sistemul de notaţii al lui Rees se bazează pe simbolurile prezentate în tabloul XXIII—2.

Pentru distribuţia a n elemente A în m poziţii B, astfel încît numai unul dintre elementele A poate să se găsească în una din poziţiile B, s-a adoptat notaţia $(A_n|B_m)$. Distribuţia a n elemente A în m elemente B care, la rîndul lor, se distribuie în r elemente C, se notează prin $(A_n|B_m|C_r)$. Cît priveşte notaţia pentru repartiţia a n elemente A şi a m elemente B în oricare din cele r elemente C, aceasta are forma $(A_n, B_m|C_r)$.

TABLOUL XXIII—2

Simbolurile fundamentale în sistemul de notaţii al lui Rees

Element al reţelei	Simbol
nod reticular	$\square$
noduri cationice de tip a, respectiv b	$\square_a^+$, $\square_b^-$
noduri anionice de tip c, respectiv d	$\square_c^-$, $\square_d^+$
nod superficial	$\square_s$
poziţie interstiţială	Δ
poziţii interstiţiale de tip e, respectiv f	Δ_e, Δ_f
atomi sau ioni	A,B,A^{++}, B^{--} (simboluri chimice obişnuite)
electron	e
gaură	p

Cu ajutorul acestor notaţii se pot scrie formule ale corpurilor solide cu imperfecţiuni de reţea. În tabloul XXIII—3 sînt redate aceste formule pentru toate cazurile prezentate în paragraful anterior.

[1] A. L. G. Rees, op. cit., p. 22.

[2] K. Hauffe, „Reakţii v tverdih telah i na ih poverhnosti", I, Moskva, 1962, p. 23.

TABLOUL XXIII—3

Formule ale cristalelor cu defecte după Rees

Solidul cu defecte	Formula
1) Clorura de potasiu cu defecte de tip Schottky	$(K^+_{1-\delta}\mid\square^+)(Cl^-_{1-\delta}\mid\square^-)$
2) Bromura de argint cu defecte de tip Frenkel	$(Ag^+_\delta\mid\Delta)\ (Ag^+_{1-\delta}\mid\square^+)Br^-$
3) Rețeaua dezordonată a aliajului CuZn	$(Cu_\delta\mid\square_{Zn})(Zn_{1-\delta}\mid\square_{Cu})$
4) Clorura de sodiu cu centri F	$Na^+(e_\delta,\ Cl^-_{1-\delta}\mid\square^-)$
5) Oxid de zinc nestoechiometric cu ioni de zinc interstițiali	$(e_{2\delta}\mid Zn^{++}_\delta\mid\Delta)(Zn^{++}\mid\square^+)O$
6) Oxid de fier bivalent cu oxigen în exces	$(p_{2\delta},\ Fe^{++}_{1-\delta}\mid\square^+)O^{--}$
7) Hidrură de zirconiu nestoechiometrică	$Zr\,(H_{2-\delta}\mid\Delta)$
8) Soluție solidă de substituție a arsenului în germaniu	$Ge_{1-\delta}(e_\delta\mid As^+_\delta\mid\square)$
9) Soluție solidă de substituție a galiului în germaniu	$Ge_{1-\delta}(p_\delta\mid Ga^-_\delta\mid\square)$
10) Soluție solidă eterotipă de bromură de cadmiu în bromură de argint	$(Ag^+_{1-2\delta},\ Cd^{++}_\delta\mid\square^+)Cl^-$
11) Soluție solidă de oxid de litiu în oxid de nichel	$(Li^+_\delta,\ Ni^{++}_{1-\delta},\ Ni^{+++}\mid\square^+)O^{--}$
12) Soluție solidă de bioxid de titan în ferită de zinc	$(Zn^{++}\mid\square^+_a)(Ti^{++++}_\delta, Fe^{++}_{2-2\delta}, Fe^{++}_\delta\mid\square^+_b)O^{--}_4$
13) Fe_3O_4	$(Fe^{+++}\mid\square^+_a)\ (Fe^{++}, Fe^{+++}\mid\square^+_b)O^{--}_4$
14) $CsAuCl_3$	$Cs_2(Au^{I}Cl^-_2\mid\square^-_a)(Au^{III}Cl^-_4\mid\square^-_b)$

Simbolurile și formulele prezentate permit scrierea reacțiilor cuasichimice care au loc în solide cu imperfecțiuni. Formarea defectelor de proveniență termică, de exemplu, poate fi redată de următoarele ecuații cuasichimice:

$$\square^+_s + \square^-_s + (A^+\mid\square^+)\ (B^-\mid\square^-) \rightleftarrows \square^+ + \square^- + (A^+\mid\square^+_s)\ (B^-\mid\square^-_s)$$

$$\Delta + (A^+\mid\square^+) \rightleftarrows (A^+\mid\Delta) + \square^+$$

care descriu, respectiv, generarea termică a unui defect de tip Schottky într-o rețea ionică de tip A^+B^- și a unui defect de tip Frenkel în subrețeaua cationică a aceleiași rețele.

4. ELEMENTE DE TEORIE STATISTICĂ A IMPERFECȚIUNILOR DE REȚEA

O primă problemă ce se pune în legătură cu tratarea cantitativă a imperfecțiunilor de rețea este evaluarea concentrației lor. În cadrul acestui paragraf vom prezenta un procedeu bazat pe minimizarea energiei libere pentru calculul concentrației de echilibru a defectelor ce apar în cristalele imperfecte. După cum am arătat, la 0°K, concentrația acestor defecte

este nulă. La temperaturi diferite de 0°K, în urma absorbţiei de energie termică, apar imperfecţiuni termice a căror concentraţie de echilibru urmează a fi calculată. Această problemă a fost rezolvată pentru prima oară de către Wagner şi Schottky [1].

Să considerăm pentru început formarea vacanţelor şi a atomilor interstiţiali în reţeaua cristalină a unui element[2,3]. În acest scop, să examinăm următoarele procese cuasichimice endoterme:

$$(A|\square) \rightarrow (A|\square_s) + \square$$

$$(A|\square_s) + \Delta \rightarrow (A|\Delta) + \square_s$$

care se produc într-un cristal format din N atomi în urma acumulării de energie termică. Fie N^h, numărul vacanţelor apărute în primul proces şi E^h, energia asociată formării unei vacanţe. Corespunzător, vom nota cu N^i numărul atomilor interstiţiali generaţi în al doilea proces şi cu E^i energia necesară deplasării unui atom dintr-o poziţie nodală normală într-o poziţie interstiţială. Fie N^l, numărul nodurilor reticulare în care se pot distribui cele N^h vacanţe. Evident:

$$N^l = N + N^h - N^i. \qquad \text{(XXIII, 4—1)}$$

Corespunzător, numărul poziţiilor interstiţiale în care se pot distribui cei N^i atomi interstiţiali este egal cu αN^l, α fiind numărul de poziţii interstiţiale ce revin unei poziţii nodale.

Contribuţiile celor N^h goluri şi a celor N^i atomi interstiţiali la energia internă a cristalului sînt N^hE^h şi N^iE^i, respectiv. Fie S^h, entropia cristalului asociată cu cele N^h vacanţe şi S^i, entropia cristalului asociată cu cei N^i atomi interstiţiali. Aceste mărimi pot fi calculate cu ajutorul formulei lui Boltzmann-Planck.

$$S^h = k \ln W^h, \qquad \text{(XXIII, 4—2)}$$

$$S^i = k \ln W^i, \qquad \text{(XXIII, 4—3)}$$

unde W^h reprezintă numărul modurilor distincte în care cele N^h vacanţe se pot distribui în N^l poziţii nodale, iar W^i reprezintă numărul modurilor distincte în care se pot distribui cei N^i atomi interstiţiali în αN^l poziţii interstiţiale ce le sînt accesibile. Prin urmare:

$$W^h = C_{N^l}^{N^h} = \frac{N^l!}{N^h!(N^l - N^h)!}, \qquad \text{(XXIII, 4—4)}$$

$$W^i = C_{\alpha N^l}^{N^i} = \frac{(\alpha N^l)!}{N^i!(\alpha N^l - N^i)!}. \qquad \text{(XXIII, 4—5)}$$

[1] C. Wagner, W. Schottky, *Z. Phys. Chem.*, **B 11**, 163 (1930).
[2] A. L. G. Rees, op. cit., p. 39.
[3] R. Fowler, A. E. Guggenheim, „Statistical Thermodynamics", Cambridge, 1956, p. 542.

BCU IAŞI CENTRU VECHE LIBRARY

Contribuţiile celor N^h vacanţe şi N^i atomi interstiţiali la energia liberă a cristalului avînd forma generală $A^x = E - TS^x$ (în care $x = h$ sau i iar $E = N^hE^h$ sau N^iE^i) sînt date respectiv de expresiile :

$$A^h = N^hE^h - kT \ln \frac{N^l!}{N^h!(N^l - N^h)!}, \quad \text{(XXIII, 4—6)}$$

$$A^i = N^iE^i - kT \ln \frac{(\alpha N^l)!}{N^i!(\alpha N^l - N^i)!}, \quad \text{(XXIII, 4—7)}$$

astfel încît energia liberă, A, asociată cu formarea defectelor de proveniență termică are forma :

$$A = N^hE^h + N^iE^i - kT \ln \frac{N^l!}{N^h!(N - N^h)!} \frac{(\alpha N^l)!}{N^i!(\alpha N^l - N^i)!}. \quad \text{(XXIII, 4—8)}$$

Concentraţiile de echilibru ale vacanţelor, $\frac{\overset{*}{N}{}^h}{N}$, şi atomilor interstiţiali, $\frac{\overset{*}{N}{}^i}{N}$, se obţin din condiţiile de minimum ale energiei libere F.

$$\left(\frac{\partial A^h}{\partial N^h}\right)_{N^h = \overset{*}{N}{}^h} = 0 \quad \text{(XXIII, 4—9)}$$

şi

$$\left(\frac{\partial A^i}{\partial N^i}\right)_{N^i = \overset{*}{N}{}^i} = 0. \quad \text{(XXIII, 4—10)}$$

Expresia (XXIII, 4—8) poate fi transcrisă într-o formă derivabilă prin prelucrarea sa cu ajutorul formulei lui Stirling. Se obţine în acest fel :

$$A = N^hE^h + N^iE^i - kT \ln \frac{(N^l)^{N^l}}{(N^h)^{N^h}(N^l - N^h)^{(N^l - N^h)}} \times \quad \text{(XXIII, 4—11)}$$

$$\times \frac{(\alpha N^l)^{\alpha N^l}}{(N^i)^{N^i}(\alpha N^l - N^i)^{(\alpha N^l - N^i)}}$$

sau, ţinînd seama de relaţia (XXIII, 4—1),

$$A = N^hE^h + N^iE^i - kT \{(N + N^h - N^i) \ln(N + N^h - N^i) + (\alpha N + \alpha N^h - \alpha N^i) \ln(\alpha N + \alpha N^h - \alpha N^i) - N^h \ln N^h - N - N^i) \ln (N - N^i) - N^i \ln N^i - [\alpha N + \alpha N^h - (\alpha + 1)N^i] \times \ln [\alpha N + \alpha N^h - (\alpha + 1)N^i]\}. \quad \text{(XXIII, 4—12)}$$

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Aplicînd condiţiile (XXIII, 4—9) şi (XXIII, 4—10) şi ţinînd seama că numerele de vacanţe şi de atomi interstiţiali au, în general, valori mici N^h, $N^i \ll N$, rezultă următoarele formule pentru calculul concentraţiilor de echilibru ale golurilor şi atomilor interstiţiali :

$$\frac{\overset{*}{N}{}^h}{N} = e^{-\frac{E^h}{kT}}, \qquad \text{(XXIII, 4—13)}$$

$$\frac{\overset{*}{N}{}^i}{N} = \alpha e^{-\frac{E^i}{kT}}. \qquad \text{(XXIII, 4—14)}$$

Să generalizăm aceste rezultate pentru calculul concentraţiei de echilibru a defectelor ce se formează într-un cristal ionic de tip A^+B^- cu N_A noduri ocupate de ionii A^+ şi N_B noduri ocupate de ionii B^- la 0°K [1]. Evident,

$$N_A = N_B = N. \qquad \text{(XXIII, 4—15)}$$

Să presupunem că în urma absorbţiei de energie termică în cristal iau naştere : N_A^h noduri cationice vacante, energia de formare a unei vacanţe fiind egală cu E_A^h ; N_B^h — noduri anionice vacante, energia de formare a unei vacanţe fiind egală cu E_B^h ; N_A^i — cationi interstiţiali, energia de deplasare a unui cation într-o poziţie interstiţială fiind egală cu E_A^i ; N_B^i — anioni interstiţiali, energia de deplasare a unui anion într-o poziţie interstiţială fiind egală cu E_B^i. Cele N_A^h goluri cationice se pot distribui în

$$\frac{1}{2} N^l = N_A + N_A^h - N_A^i \qquad \text{(XXIII, 4—16)}$$

poziţii nodale. În mod analog, cele N_B^h goluri anionice se pot distribui în

$$\frac{1}{2} N^l = N_B + N_B^h - N_B^i \qquad \text{(XXIII, 4—17)}$$

poziţii nodale. Cît priveşte ionii interstiţiali de tip A şi B, aceştia se pot distribui în $2\alpha N$ poziţii interstiţiale, α reprezentînd şi în acest caz numărul de poziţii interstiţiale ce revin unui nod reticular. Pe baza relaţiilor (XXIII, 4—15), (XXIII, 4—16) şi (XXIII, 4—17), rezultă :

$$N_A^h - N_A^i = N_B^h - N_B^i. \qquad \text{(XXIII, 4—18)}$$

Prin diferenţierea relaţiei (XXIII, 4—18), rezultă :

$$dN_A^h - dN_A^i = dN_B^h - dN_B^i. \qquad \text{(XXIII, 4—19)}$$

[1] R. Fowler, E. A. Guggenheim, op. cit., p. 545.

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Contribuția celor patru tipuri de imperfecțiuni la energia internă a cristalului, E, este evident dată de suma:

$$E = N_A^h E_A^h + N_B^h E_B^h + N_A^i E_A^i + N_B^i E_B^i. \qquad \text{(XXIII, 4—20)}$$

Cele patru tipuri de imperfecțiuni contribuie la entropia cristalului cu cantitățile S_A^h, S_B^h și $S_{A,B}^i$, date de expresiile:

$$S_A^h = k \ln \frac{\left(\frac{1}{2}N^l\right)!}{N_A^h!\left(\frac{1}{2}N^l - N_A^h\right)!}, \qquad \text{(XXIII, 4—21)}$$

$$S_B^h = k \ln \frac{\left(\frac{1}{2}N^l\right)!}{N_B^h!\left(\frac{1}{2}N^l - N_B^h\right)!}, \qquad \text{(XXIII, 4—22)}$$

$$S_{A,B}^i = k \ln \frac{(\alpha N^l)!}{N_A^i! N_B^i! (\alpha N^l - N_A^i - N_B^i)!}. \qquad \text{(XXIII, 4—23)}$$

Energia liberă a cristalului asociată celor patru tipuri de imperfecțiuni are deci forma:

$$A = N_A^h E_A^h + N_B^h E_B^h + N_A^i E_A^i + N_B^i E_B^i -$$

$$- kT \ln \left[\frac{\left(\frac{1}{2}N^l\right)!}{N_A^h!\left(\frac{1}{2}N^l - N_A^h\right)!} \cdot \frac{\left(\frac{1}{2}N^l\right)!}{N_B^h!\left(\frac{1}{2}N^l - N_B^h\right)!} \times \right.$$

$$\left. \times \frac{(\alpha N^l)!}{N_A^i! N_B^i! (\alpha N^l - N_A^i - N_B^i)!} \right]. \qquad \text{(XXIII, 4—24)}$$

Prelucrînd această expresie cu ajutorul formulei lui Stirling, se obține:

$$A = N_A^h E_A^h + N_B^h E_B^h + N_A^i E_A^i + N_B^i E_B^i - kT \left[\frac{1}{2}N^l \ln \frac{1}{2}N^l - \right.$$

$$\left. - N_A^h \ln N_A^h - \left(\frac{1}{2}N^l - N_A^h\right) \ln \left(\frac{1}{2}N^l - N_A^h\right) + \frac{1}{2}N^l \ln \frac{1}{2}N^l - \right.$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$- N_B^h \ln N_B^h - \left(\frac{1}{2} N^l - N_B^h\right) \ln\left(\frac{1}{2} N^l - N_B^h\right) + \alpha N^l \ln \alpha N^l -$$

$$- N_A^i \ln N_A^i - N_B^i \ln N_B^i - (\alpha N^l - N_A^i - N_B^i) \ln (\alpha N^l - N_A^i - N_B^i)\Big]. \qquad \text{(XXIII, 4—25)}$$

Diferenţiala totală a funcţiei A are forma:

$$dA = \left\{E_A^h - kT\left[-\ln N_A^h + \ln\left(\frac{1}{2} N^l - N_A^h\right)\right]\right\} dN_A^h +$$

$$+ \left\{E_B^h - kT\left[-\ln N_B^h + \ln\left(\frac{1}{2} N^l - N_B^h\right)\right]\right\} dN_B^h +$$

$$+ \{E_A^i - kT[-\ln N_A^i + \ln(\alpha N^l - N_A^i - N_B^i)]\} dN_A^i +$$

$$+ \{E_B^i - kT[-\ln N_B^i + \ln(\alpha N^l - N_A^i - N_B^i)]\} dN_B^i -$$

$$- kT\left[\frac{1}{2} \ln \frac{1}{2} N^l - \frac{1}{2} \ln\left(\frac{1}{2} N^l - N_A^h\right) + \frac{1}{2} \ln \frac{1}{2} N^l -\right.$$

$$\left. - \frac{1}{2} \ln\left(\frac{1}{2} N^l - N_B^h\right) + \alpha \ln \alpha N^l - \alpha \ln(\alpha N^l - N_A^i - N_B^i)\right] dN^l.$$

Din condiţia $dA = 0$, ţinînd seama că N_A^h, N_B^h, N_A^i, $N_B^i \ll N$, precum şi de relaţiile (XXIII, 4—15), (XXIII, 4—16) şi (XXIII, 4—17), rezultă:

$$\left(-\frac{E_A^h}{kT} + \ln \frac{N}{\overset{*}{N}_A^h}\right) dN_A^h + \left(-\frac{E_B^h}{kT} + \ln \frac{N}{\overset{*}{N}_B^h}\right) dN_B^h + \qquad \text{(XXIII, 4—26)}$$

$$+ \left(-\frac{E_A^i}{kT} + \ln \frac{2\alpha N}{\overset{*}{N}_A^i}\right) dN_A^i + \left(-\frac{E_B^i}{kT} + \ln \frac{2\alpha N}{\overset{*}{N}_B^i}\right) dN_B^i = 0.$$

Prin însumarea relaţiei (XXIII, 4—26) cu relaţia (XXIII, 4—19) înmulţită cu un multiplicator $\ln \frac{1}{\gamma}$, se obţine:

$$\left(-\frac{E_A^h}{kT} + \ln \frac{N}{\overset{*}{N}_A^h} + \ln \frac{1}{\gamma}\right) dN_A^h + \left(-\frac{E_B^h}{kT} + \ln \frac{N}{\overset{*}{N}_B^h} - \ln \frac{1}{\gamma}\right) dN_B^h +$$

$$+ \left(-\frac{E_A^i}{kT} + \ln \frac{2\alpha N}{\overset{*}{N}_A^i} - \ln \frac{1}{\gamma}\right) dN_A^i +$$

$$+ \left(-\frac{E_B^i}{kT} + \ln \frac{2\alpha N}{\overset{*}{N}_B^i} + \ln \frac{1}{\gamma}\right) dN_B^i = 0. \qquad \text{(XXIII, 4—27)}$$

BCU IAŞI CENTRU UNIVERSITAR LIBRARY

Concentrațiile de echilibru ale celor patru tipuri de imperfecțiuni se obțin prin anularea parantezelor din expresia (XXIII, 4—27). Rezultă astfel:

$$\frac{\overset{*}{N}{}_{\mathrm{A}}^{h}}{N} = \frac{1}{\gamma}\, \mathrm{e}^{-\frac{E_{\mathrm{A}}^{h}}{kT}}, \qquad \text{(XXIII, 4—28)}$$

$$\frac{\overset{*}{N}{}_{\mathrm{B}}^{h}}{N} = \gamma\, \mathrm{e}^{-\frac{E_{\mathrm{B}}^{h}}{kT}}, \qquad \text{(XXIII, 4—29)}$$

$$\frac{\overset{*}{N}{}_{\mathrm{A}}^{i}}{2\alpha N} = \gamma\, \mathrm{e}^{-\frac{E_{\mathrm{A}}^{i}}{kT}}, \qquad \text{(XXIII, 4—30)}$$

$$\frac{\overset{*}{N}{}_{\mathrm{B}}^{i}}{2\alpha N} = \frac{1}{\gamma}\, \mathrm{e}^{-\frac{E_{\mathrm{B}}^{i}}{kT}}. \qquad \text{(XXIII, 4—31)}$$

Constanta γ poate fi determinată introducînd în relația (XXIII, 4—18) expresiile (XXIII, 4—28), (XXIII, 4—29), (XXIII, 4—30) și (XXIII, 4—31) ale concentrațiilor imperfecțiunilor. Efectuarea calculelor de detaliu conduce la:

$$\gamma = \mathrm{e}^{-\frac{E_{\mathrm{A}}^{h}-E_{\mathrm{B}}^{h}}{2kT}} \left(\frac{1 + 2\alpha \mathrm{e}^{-\frac{E_{\mathrm{B}}^{i}-E_{\mathrm{A}}^{h}}{kT}}}{1 + 2\alpha \mathrm{e}^{-\frac{E_{\mathrm{A}}^{i}-E_{\mathrm{B}}^{h}}{kT}}} \right). \qquad \text{(XXIII, 4—32)}$$

Introducînd notațiile:

$$2\alpha \mathrm{e}^{-\frac{E_{\mathrm{B}}^{i}-E_{\mathrm{A}}^{h}}{kT}} = k_{\mathrm{B}},$$

$$2\alpha \mathrm{e}^{-\frac{E_{\mathrm{A}}^{i}-E_{\mathrm{B}}^{h}}{kT}} = k_{\mathrm{A}},$$

expresia (XXIII, 4—32) ia forma:

$$\gamma = \mathrm{e}^{-\frac{E_{\mathrm{A}}^{h}-E_{\mathrm{B}}^{h}}{2kT}} \left(\frac{1 + k_{\mathrm{B}}}{1 + k_{\mathrm{A}}} \right)^{1/2}. \qquad \text{(XXIII, 4—33)}$$

Introducînd constanta γ astfel determinată în relațiile (XXIII, 4—28)—(XXIII, 4—31), precum și notația suplimentară:

$$K = \mathrm{e}^{-\frac{E_{\mathrm{A}}^{h}+E_{\mathrm{B}}^{h}}{kT}}, \qquad \text{(XXIII, 4—34)}$$

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

se obțin următoarele formule pentru calculul concentrațiilor de echilibru ale imperfecțiunilor de rețea :

$$\frac{\overset{*}{N}{}_A^h}{N} = K^{1/2}\left(\frac{1+k_A}{1+k_B}\right)^{1/2}, \qquad \text{(XXIII, 4—35)}$$

$$\frac{\overset{*}{N}{}_B^h}{N} = K^{1/2}\left(\frac{1+k_B}{1+k_A}\right)^{1/2}, \qquad \text{(XXIII, 4—36)}$$

$$\frac{\overset{*}{N}{}_A^i}{N} = k_A K^{1/2}\left(\frac{1+k_B}{1+k_A}\right)^{1/2}, \qquad \text{(XXIII, 4—37)}$$

$$\frac{\overset{*}{N}{}_B^i}{N} = k_B K^{1/2}\left(\frac{1+k_A}{1+k_B}\right)^{1/2}. \qquad \text{(XXIII, 4—38)}$$

În tabloul XXIII—4 sînt redate unele rezultate ce se obțin prin aplicarea acestor formule pentru valori foarte mari sau foarte mici în raport cu unitatea ale mărimilor k_A și k_B.

TABLOUL XXIII—4

Rezultatele particulare ale aplicării formulelor (XXIII, 4—35) — (XXIII, 4—38)

	k_A	k_B	$\frac{\overset{*}{N}{}_A^h}{NK^{1/2}}$	$\frac{\overset{*}{N}{}_B^h}{NK^{1/2}}$	$\frac{\overset{*}{N}{}_A^i}{NK^{1/2}}$	$\frac{\overset{*}{N}{}_B^i}{NK^{1/2}}$	Exemplu
1	$\geqslant 1$	$\ll 1$	$k_A^{1/2}$	$\frac{1}{k_A^{1/2}}$	$k_A^{1/2}$	$k_B k_A^{1/2}$	AgBr
2	$\ll 1$	$\geqslant 1$	$\frac{1}{k_B^{1/2}}$	$k_B^{1/2}$	$k_A k_B^{1/2}$	$k_B^{1/2}$	—
3	$\geqslant 1$	$\geqslant 1$	$\left(\frac{k_A}{k_B}\right)^{1/2}$	$\left(\frac{k_B}{k_A}\right)^{1/2}$	$(k_A k_B)^{1/2}$	$(k_A k_B)^{1/2}$	—
4	$\ll 1$	$\ll 1$	1	1	k_A	k_B	NaCl

Pentru formarea defectelor de tip Frenkel trebuie să fie satisfăcută egalitatea :

$$\overset{*}{N}{}_A^i = \overset{*}{N}{}_A^h.$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Acest caz se găsește rezolvat în primul rînd al tabloului XXIII—4. Într-adevăr, pentru a putea deplasa un cation într-o poziție interstițială, este necesar să fie satisfăcute condițiile evidente:

$$\frac{E_A^i}{kT} \ll \frac{E_B^h}{kT},$$

$$\frac{E_B^i}{kT} \gg \frac{E_A^h}{kT},$$

astfel încît $k_A \gg 1$ și $k_B \ll 1$. Ținînd seama de cele arătate, din rîndul numerotat cu 1 al tabloului XXIII—4, rezultă:

$$\overset{*}{N}{}_A^i = \overset{*}{N}{}_A^h = (2\alpha)^{1/2} N e^{-\frac{E_A^i + E_A^h}{2kT}} \qquad \text{(XXIII, 4—39)}$$

și

$$\overset{*}{N}{}_B^i = N_B^h \simeq 0.$$

Introducînd notațiile:

$$E^i = E_A^i + E_A^h, \qquad \text{(XXIII, 4—40)}$$

$$\overset{*}{N}{}_A^i = \overset{*}{N}{}_A^h = \overset{*}{N}{}^i$$

și

$$2\alpha N = N_i, \qquad \text{(XXIII, 4—41)}$$

în care N_i reprezintă numărul de poziții interstițiale din rețea, relația XXIII, 4—39) ia forma:

$$\overset{*}{N}{}^i = \sqrt{N N_i}\, e^{-\frac{E^i}{2kT}}. \qquad \text{(XXIII, 4—42)}$$

S-a obținut în acest fel o formulă pentru calculul concentrației de echilibru a defectelor de tip Frenkel într-o rețea ionică de tipul bromurii de argint. În mod analog, pentru formarea defectelor de tip Schottky (perechi de vacanțe în rețeaua anionică și cationică), rezultă:

$$\frac{E_A^i}{kT} \gg \frac{E_B^h}{kT},$$

$$\frac{E_B^i}{kT} \gg \frac{E_A^h}{kT},$$

$$k_A \ll 1,$$

$$k_B \ll 1,$$

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$\overset{*}{N}{}^{i}_{B} = \overset{*}{N}{}^{i}_{A} \simeq 0,$$

$$\overset{*}{N}{}^{h}_{A} = \overset{*}{N}{}^{h}_{B} = N e^{-\frac{E^{h}_{A}+E^{h}_{B}}{2kT}} . \qquad \text{(XXIII, 4—43)}$$

Formula (XXIII, 4—43) cu notaţiile :

$$E^{h}_{A} + E^{h}_{B} = E^{h},$$

$$\overset{*}{N}{}^{h}_{A} = \overset{*}{N}{}^{h}_{B} = N ,$$

ia forma simplă :

$$\overset{*}{N}{}^{h} = N e^{-\frac{E^{h}}{2kT}}, \qquad \text{(XXIII, 4—44)}$$

ce permite calculul concentraţiei de echilibru a defectelor de tip Schottky dintr-o reţea de tipul clorurii de sodiu. Acest rezultat este redat sub formă sintetică în rîndul al patrulea din tabloul XXIII—4.

Imperfecţiunile de reţea constînd din anioni interstiţiali şi vacanţe anionice pentru care :

$$\overset{*}{N}{}^{h}_{B} = \overset{*}{N}{}^{i}_{B}$$

sau perechi de anioni şi cationi interstiţiali pentru care :

$$\overset{*}{N}{}^{i}_{A} = \overset{*}{N}{}^{i}_{B} ,$$

ale căror concentraţii de echilibru pot fi calculate cu ajutorul datelor din rîndurile al doilea şi al treilea ale tabloului XXIII—4, nu au fost puse în evidenţă în cristale ionice de tip $A^{+}B^{-}$.

Modelul prezentat a fost generalizat pentru calculul concentraţie de echilibru a imperfecţiunilor de reţea ce pot fi generate termic în compuşi de forma A_mB_n [1].

Concentraţia de echilibru a imperfecţiunilor de reţea poate fi evaluată şi cu ajutorul aşa-numitei aproximaţii cuasichimice. Pentru exemplificare, să considerăm echilibrul cuasichimic de formare a unui defect de tip Frenkel într-un compus ionic $A^{+}B^{-}$,

$$\Delta + (A^{+}|\square \quad \rightleftarrows (A^{+}|\Delta) + \square^{+},$$

al cărui efect termic este egal cu E^{i}. Valorile de echilibru ale cantităţilor de reactanţi (în sensul general al noţiunii) ce intervin în acest echilibru, sînt :

$2\alpha N - \overset{*}{N}{}^{i}_{A}$ — pentru poziţiile interstiţiale vacante,

---

[1] I. G. Murgulescu, E. Segal, „Gheteroghennîie himiceskie reakţii", Minsk, 1975, p. 36

$N - \overset{*}{N}{}^h_A$ — pentru cationii rămaşi în noduri,
$\overset{*}{N}{}^i_A$ — pentru cationi interstiţiali,
$\overset{*}{N}{}^h_A$ — pentru vacanţele cationice.

Aplicarea legii acţiunii maselor pentru echilibrul considerat conduce la expresia:

$$\frac{N^i_A N^h_A}{(2\alpha N - N^i_A)(N - N^h_A)} = e^{-\frac{E^i}{kT}}. \qquad \text{(XXIII, 4—45)}$$

Ţinînd seama că N^i_A, $N^h_A \ll N$ şi că $N^i_A = N^h_A$, se regăseşte formula (XXIII,4—42) stabilită prin metoda generală de minimizare a energiei libere. În mod analog, se poate aplica aproximaţia cuasichimică şi pentru găsirea concentraţiei defectelor de tip Schottky.

Modelul prezentat pentru calculul concentraţiei de echilibru a defectelor termice poate fi îmbunătăţit în continuare prin luarea în considerare a expansiunii termice a cristalului, precum şi a modificării frecvenţei de vibraţie a atomilor din vecinătatea unei vacanţe sau unui atom interstiţial, în raport cu atomii avînd coordinare normală [1].

Corecţia de expansiune termică. Energia de formare a unui defect termic variază cu temperatura potrivit relaţiei evidente:

$$E_T = E_0 + \alpha V_0 T \left(\frac{dE}{dV}\right), \qquad \text{(XXIII, 4—46)}$$

în care E_T şi E_0 reprezintă energiile de formare a defectului la temperaturile T şi, respectiv, 0°K, V_0 volumul cristalului la 0°K, iar α coeficientul de dilatare. Ţinînd seama de expresia (XXIII, 4—46), relaţiile (XXIII, 4—42) şi (XXIII, 4—44) se modifică după cum urmează:

$$\overset{*}{N}{}^i = \sqrt{NN_i}\, e^{-\frac{E^i_T}{kT}} = \sqrt{NN_i}\, e^{-\frac{\alpha V_0}{2k}\frac{dE^i}{dV}} e^{-\frac{E^i_0}{2kT}}, \qquad \text{(XXIII, 4—47)}$$

$$\overset{*}{N}{}^h = N e^{-\frac{E^h_T}{kT}} = N e^{-\frac{\alpha V_0}{2k}\frac{dE^h}{dV}} e^{-\frac{E^h_0}{2kT}}. \qquad \text{(XXIII, 4—48)}$$

Introducînd notaţiile:

$$e^{-\frac{\alpha V_0}{2k}\frac{dE^i}{dV}} = B^i \qquad \text{(XXIII, 4—49)}$$

şi

$$e^{-\frac{\alpha V_0}{2k}\frac{dE^h}{dV}} = B^h, \qquad \text{(XXIII, 4—50)}$$

[1] N. F. Mott, R. W. Gurney, „Electronic Processes in Ionic Crystals", Oxford, 1957, p. 29.

relaţiile (XXIII, 4—47) şi (XXIII, 4—48) se transcriu în formele:

$$\overset{*}{N}{}^i = B^i \sqrt{NN_i}\, e^{-\frac{E_0^i}{2kT}} \qquad \text{(XXIII, 4—51)}$$

şi

$$\overset{*}{N}{}^h = B^h N\, e^{-\frac{E_0^h}{2kT}}. \qquad \text{(XXIII, 4—52)}$$

Reţinînd faptul că la exponenţii expresiilor (XXIII, 4—51) şi (XXIII, 4—52) figurează energiile de formare a defectelor la 0°K, pentru simplificarea scrierii vom omite în continuare indicele 0, lăsînd în formule numai simbolurile E^i şi E^h.

Corecţia de modificare a frecvenţei de vibraţie. Să considerăm, pentru început, cristalul unui element lipsit de imperfecţiuni termice. Vom pune la baza calculului modelul oscilatorilor independenţi al lui Einstein, adică vom presupune că cei $3N$ oscilatori ai cristalului vibrează cu o frecvenţă unică ν. În asemenea condiţii, avînd în vedere legătura dintre energia liberă şi suma de stare [1], precum şi formula (VII, 4—8) pentru suma de stare vibraţională, contribuţia vibraţiilor celor $3N$ oscilatori la energia liberă a cristalului, A_v, se calculează potrivit relaţiei:

$$A_v = 3N\, kT \ln \frac{h\nu}{kT}. \qquad \text{(XXIII, 4—53)}$$

Să presupunem acum că, în urma absorbţiei de energie termică, în cristal au fost generate N^h vacanţe (goluri). La apariţia unei vacanţe, mişcarea de vibraţie a atomilor din jurul acesteia este perturbată. Mott şi Gurney au presupus că această perturbaţie constă din modificarea frecvenţei de vibraţie doar pe direcţiile care unesc golurile cu atomii din nodurile vecine. Să notăm cu ν' frecvenţa de vibraţie modificată şi cu x numărul de atomi din vecinătatea nemijlocită a unei vacanţe. Cristalul format din $3N$ oscilatori în care se găsesc N^h goluri, conţine deci $(3N - N^h x)$ oscilatori ce vibrează cu frecvenţa normală ν şi $N^h x$ oscilatori ce vibrează cu frecvenţa modificată ν'. Pe baza celor arătate, contribuţia celor N^h vacanţe la energia liberă a cristalului A^h, se calculează cu ajutorul expresiei:

$$A^h = N^h E^h - kT \ln \frac{N!}{N^h!(N-N^h)!} - kT(3N - N^h x) \ln \frac{kT}{h\nu} -$$

$$- kTN^h x \ln \frac{kT}{h\nu'}. \qquad \text{(XXIII, 4—54)}$$

[1] G. M. Pancenkov, V. P. Lebedev, „Himiceskaia Kinetika i Kataliz", Moskva, 1961, p. 494.

Concentrația de echilibru a defectelor de tip Schottky rezultă prin aplicarea condiției:

$$\left(\frac{\partial A^h}{\partial N^h}\right)_{N^h=\overset{*}{N}{}^h} = 0 .$$

Se obține în acest mod:

$$\frac{\overset{*}{N}{}^h}{N} = \left(\frac{\nu}{\nu'}\right)^x e^{-\frac{E^h}{kT}} \qquad \text{(XXIII, 4—55)}$$

sau, introducînd notația:

$$\left(\frac{\nu}{\nu'}\right)^x = \gamma^h ,$$

$$\frac{\overset{*}{N}{}^h}{N} = \gamma^h e^{-\frac{E^h}{kT}} . \qquad \text{(XXIII, 4—56)}$$

O expresie asemănătoare se poate obține și pentru concentrația defectelor de tip Schottky într-o rețea ionică de tip A^+B^-.

Aplicarea unui calcul similar pentru concentrația de echilibru a ionilor interstițiali a condus la corectarea relației (XXIII, 4—42) care se transcrie în forma:

$$\frac{\overset{*}{N}{}^i}{\sqrt{NN_i}} = \gamma^i e^{-\frac{E^i}{kT}}, \qquad \text{(XXIII, 4—57)}$$

constanta γ^i fiind dată de expresia:

$$(\gamma^i)^2 = \frac{\nu^{x+y+1}}{\nu_i \nu_i'^y \nu'^x}, \qquad \text{(XXIII, 4—58)}$$

în care ν reprezintă frecvența de vibrație a unui ion în cristalul perfect, ν_i frecvența de vibrație a unui ion interstițial, ν_i' frecvența de vibrație a celor y ioni din imediata vecinătate a unui ion interstițial, iar ν' frecvența de vibrație a celor x ioni din imediata vecinătate a unei vacanțe.

Luînd în considerare corecțiile de expansiune termică a cristalului și de modificare a frecvențelor de vibrație a ionilor în vecinătatea imperfecțiunilor, se ajunge în final la modificarea formulelor (XXIII, 4—42) și (XXIII, 4—44), după cum urmează:

$$\overset{*}{N}{}^i = B^i \gamma^i \sqrt{NN_i}\, e^{-\frac{E^i}{2kT}}, \qquad \text{(XXIII, 4—59)}$$

$$\overset{*}{N}{}^h = B^h \gamma^h N e^{-\frac{E^h}{2kT}} . \qquad \text{(XXIII, 4—60)}$$

BCU "CENTRALA UNIVERSITY LIBRARY

Întrucît rapoartele diferențiale $\frac{dE^i}{dV}$ și $\frac{dE^h}{dV}$ sînt negative, pe baza relațiilor (XXIII, 4—49) și (XXIII, 4—50) urmează că B^i, $B^h > 1$. În cazul clorurii de sodiu, potrivit estimărilor făcute de către Mott și Gurney, $B^h \simeq 100$. Potrivit acelorași estimări, în cazul clorurii de sodiu, $\frac{\nu}{\nu'} = 2$. Cum $x = 6$, urmează că $\gamma^h = 64$ și $B^h \gamma^h \simeq 6{,}4 \cdot 10^3$. Cele două corecții conduc deci la valori ale concentrațiilor defectelor mai mari cu trei sau patru ordine de mărime în raport cu valorile necorectate. Pentru defectele de tip Frenkel, $\nu_i > \nu$ și $\nu' < \nu$, astfel încît factorul γ^i poate fi atît subunitar cît și supraunitar. Valorile produsului $B^i\gamma^i$ sînt deci inferioare valorilor produsului $B^h\gamma^h$.

Valorificarea formulelor stabilite pentru evaluarea concentrației de echilibru a imperfecțiunilor de rețea necesită cunoașterea modului de calcul al energiilor asociate cu formarea acestora. Indicăm în continuare unele procedee pentru evaluarea acestor energii.

Energia de formare a defectelor de tip Schottky în cristale van der Waals. Pornind de la relația (XXII, 2—4), energia de rețea a unui cristal van der Waals pro atom, ε_r, poate fi pusă sub forma

$$\varepsilon_r = -\frac{1}{2} \sum_i \varphi(r_i), \qquad \text{(XXIII, 4—61)}$$

în care $\varphi(r_i)$ reprezintă energia potențială de interacție dintre o corpusculă nodală de referință și o altă corpusculă nodală, separată de aceasta prin distanța r_i, iar însumarea trebuie efectuată asupra tuturor corpusculelor din rețea. Energia necesară detașării unei corpuscule din interiorul rețelei în afara acesteia este dată de relația:

$$\varepsilon = -\sum_i \varphi(r_i). \qquad \text{(XXIII, 4—62)}$$

Ținînd seama de relația (XXIII, 4—61), rezultă:

$$\varepsilon = 2\varepsilon_r\,. \qquad \text{(XXIII, 4—63)}$$

Scoaterea unei corpuscule nodale din rețea și readucerea acesteia la suprafața cristalului a condus la crearea unui defect de tip Schottky. Energia E^h asociată acestui proces este dată de relația evidentă

$$E^h = \varepsilon - \varepsilon_r = \varepsilon_r. \qquad \text{(XXIII, 4—64)}$$

Energia de formare a defectelor în cristale ionice. Pentru calculul energiei de formare a defectelor în cristale ionice, trebuie să se țină seama de faptul că vacanțele sau ionii interstițiali polarizează mediul dielectric înconjurător. În absența fenomenelor de polarizare, energia de formare a unei vacanțe ionice, E^h, potrivit celor înainte arătate, ar trebui

să fie egală cu energia de rețea ε_r. Întrucît prin fenomenele de polarizare se restituie o cantitate de energie egală cu energia de polarizare, urmează că energia de formare a unei vacanțe ionice este inferioară energiei de rețea, fiind dată de expresia:

$$E^h = \varepsilon_r - \frac{1}{2} e \Phi, \qquad \text{(XXIII, 4—65)}$$

în care Φ reprezintă potențialul de polarizare al vacanței. Pentru calculul potențialului de polarizare, Jost [1] a asimilat golul ionic cu o cavitate sferică, plasată într-un mediu continuu cu constanta dielectrică ε. Într-un punct situat la distanța r de centrul cavității, deplasarea dielectrică σ și cîmpul electric E se calculează cu ajutorul relațiilor:

$$\sigma = \frac{e}{r^2}, \qquad \text{(XXIII, 4—66)}$$

$$E = \frac{e}{\varepsilon r^2}. \qquad \text{(XXIII, 4—67)}$$

Cum, prin definiție, polarizarea P este dată de expresia:

$$P = \frac{\sigma - E}{4\pi}, \qquad \text{(XXIII, 4—68)}$$

ținînd seama de relațiile (XXIII, 4—66) și (XXIII, 4—67), rezultă:

$$P = \frac{1}{4\pi}\left(1 - \frac{1}{\varepsilon}\right)\frac{e}{r^2}. \qquad \text{(XXIII, 4—69)}$$

Potențialul de polarizare Φ, apărut în centrul vacanței în urma polarizării, se calculează cu ajutorul expresiei:

$$\Phi = \int_{r_0}^{\infty} \frac{P}{r^2} 4\pi r^2 \, dr \qquad \text{(XXIII, 4—70)}$$

sau, ținînd seama de (XXIII, 4—69) și operînd integrarea,

$$\Phi = \left(1 - \frac{1}{\varepsilon}\right)\frac{e}{r_0}, \qquad \text{(XXIII, 4—71)}$$

în care r_0 reprezintă raza vacanței ce poate fi identificată într-o primă aproximație cu raza ionului. Ținînd seama de acest ultim rezultat relația (XXIII, 4—65) devine:

$$E^h = \varepsilon_r - \frac{1}{2}\left(1 - \frac{1}{\varepsilon}\right)\frac{e^2}{r_0^i}, \qquad \text{(XXIII, 4—72)}$$

[1] W. Jost, *J. Chem. Phys.*, **1**, 466 (1933).

BCU CLUJ / CENTRALA UNIVERSITARĂ LIBRARY

r_0^i fiind raza ionului de tip i. Din acest rezultat urmează că, într-un cristal ionic, A^+B^-, energia de formare a unui defect de tip Schottky, E^h, este dată de relaţia:

$$E^h = \varepsilon_r - \frac{1}{2}\left(1 - \frac{1}{\varepsilon}\right)\frac{e^2}{r_0^A} - \frac{1}{2}\left(1 - \frac{1}{\varepsilon}\right)\frac{e^2}{r_0^B}, \quad \text{(XXIII, 4—73)}$$

în care r_0^A şi r_0^B reprezintă razele cationului şi, respectiv, anionului. Pentru energia de polarizare corespunzătoare deplasării unui ion într-o poziţie interstiţială, se poate de asemenea utiliza o expresie de tip (XXIII, 4—72). Cum razele cationilor sînt în general inferioare razelor anionilor, urmează că anionii au o putere polarizantă mai mică şi, prin urmare, este puţin probabil ca aceştia să poată pătrunde în interstiţii. Această concluzie este în acord cu cele arătate în paragraful XXIII, 2, potrivit cărora, în compuşi ionici de forma A^+B^-, defectele de tip Frenkel sînt constituite din cationi interstiţiali şi vacanţe în reţeaua cationică.

Modelul lui Jost pentru calculul energiilor de formare a defectelor în reţele ionice a fost îmbunătăţit de către Mott şi Littleton [1]. Fără a insista asupra detaliilor de calcul, redăm în tabloul XXIII—5 rezultatele obţinute pentru energiile de formare ale defectelor de tip Schottky în NaCl, KCl şi KBr.

TABLOUL XXIII—5

Energii de deplasare ale ionilor, energii de reţea şi energii de formare ale defectelor Schottky, în eV [2]

	NaCl	KCl	KBr
ε^+ — energia necesară deplasării unui cation din reţea	4,62	4,47	4,23
ε^- — energia necesară deplasării unui anion din reţea	5,18	4,79	4,60
ε_r — energia de reţea pe pereche de ioni	7,94	7,18	6,91
$\frac{1}{2} E^h = \frac{1}{2}\varepsilon^+ + \frac{1}{2}\varepsilon^- - \frac{1}{2}\varepsilon_r$	0,93	1,04	0,96

Pentru aceste valori ale energiei de formare situate în jur de 1 eV se obţin, la 500°C, valori ale concentraţiei defectelor avînd ordinul de mărime 10^{-6}. Acest rezultat justifică aproximaţia N^i, $N^h < N$. Mott şi Littleton au calculat şi valoarea energiei de formare a defectelor de tip Frenkel în cristale ionice. Pentru deplasarea sodiului într-o poziţie interstiţială din reţeaua clorurii de sodiu, s-a calculat $\frac{E_i}{2} = 1{,}45$ eV. Comparînd acest rezultat cu valoarea energiei de formare a unei perechi de vacanţe (anionică şi cationică) în clorura de sodiu, ne putem explica cu uşurinţă

[1] N. F. Mott, M. J. Littleton, *Trans. Faraday Soc.*, 34, 485 (1938).
[2] N. F. Mott, R. W. Gurney, op. cit., p. 61.

cauza preponderenței defectelor de tip Schottky în acest compus. Hütner [1] și colaboratorii, aplicînd procedeul lui Mott și Littleton, au calculat valorile energiilor de polarizare ale vacanțelor anionice și cationice pentru halogenurile unor metale alcaline, unele halogenuri de argint, precum și pentru oxizii, sulfurile, selenurile și telururile metalelor alcalino-pămîntoase.

Teoria elementară a fenomenelor de ordine-dezordine [2]. Să considerăm un aliaj binar a cărui rețea constă din N noduri ocupate care se împart în $\frac{N}{2}$ noduri de tip a și $\frac{N}{2}$ noduri de tip b. Să presupunem că în nodurile rețelei se găsesc N_A atomi A și N_B atomi B, astfel încît:

$$N_A + N_B = N. \qquad \text{(XXIII, 4—74)}$$

Dacă se notează fracția atomilor A cu x, atunci:

$$\frac{N_A}{N} = x \qquad \text{(XXIII, 4—75)}$$

și, ținînd seama de relația (XXIII, 4—74),

$$\frac{N_B}{N} = 1 - x. \qquad \text{(XXIII, 4—76)}$$

Fie N_{Aa} — numărul de atomi A ce se găsesc în nodurile de tip a. Probabilitatea p ca un atom A să se găsească într-un nod de tip a este, prin definiție, dată de relația:

$$p = \frac{N_{Aa}}{N_A}. \qquad \text{(XXIII, 4—77)}$$

Pentru caracterizarea gradului de ordonare al sistemului, Bragg și Williams [3] au introdus așa-numitul *parametru de ordonare* definit cu ajutorul expresiei:

$$\gamma = \frac{p - p_d}{p_0 - p_d}, \qquad \text{(XXIII, 4—78)}$$

în care p_d și p_0 reprezintă valorile probabilității p pentru dezordinea totală și ordinea totală, respectiv. Cum $p_0 = 1$ și $p_d = \frac{1}{2}$, ținînd seama de relația (XXIII, 4—78), parametrul de ordonare γ se poate transcrie în forma:

$$\gamma = 2p - 1. \qquad \text{(XXIII, 4—79)}$$

---

[1] R.A. Hütner, E. S. Rittner, F. K. du Pré, *J. Chem. Phys.*, 17, 198, 204 (1949).
[2] E. A. Moelwyn-Hughes, „Fiziceskaia Himia", Moskva, 1962, p. 599.
[3] W. L. Bragg, E. J. Williams, *Proc. Roy. Soc.*, A 145, 699 (1934).

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Pe baza relației (XXIII, 4—79), se obține :

$$p = \frac{1}{2}(1 + \gamma) \qquad \text{(XXIII, 4—80)}$$

și

$$1 - p = \frac{1}{2}(\quad - \gamma). \qquad \text{(XXIII, 4—81)}$$

Avînd în vedere relațiile (XXIII, 4—75), (XXIII, 4—77) și (XXIII, 4—80), rezultă :

$$N_{Aa} = \frac{1}{2} N(1 + \gamma)x. \qquad \text{(XXIII, 4—82)}$$

În mod analog, se poate arăta cu ușurință că :

$$N_{Ab} = \frac{1}{2} N(1 - \gamma)x, \qquad \text{(XXIII, 4—83)}$$

$$N_{Eb} = \frac{1}{2} N\,[1 - (1 - \gamma)x], \qquad \text{(XXIII, 4—84)}$$

$$N_{Ba} = \frac{1}{2} N[1 - (1 + \gamma)x]. \qquad \text{(XXIII, 4—85)}$$

În cazul cînd $x = \frac{1}{2}$, aliajul conține cantități egale din cele două componente, astfel încît :

$$N_A = N_B = \frac{N}{2}.$$

În asemenea condiții, relațiile (XXIII, 4—82) — (XXIII, 4—85) iau formele particulare :

$$N_{Aa} = \frac{1}{4} N(1 + \gamma)\,, \qquad \text{(XXIII, 4—86)}$$

$$N_{Ab} = \frac{1}{4} N(1 - \gamma)\,, \qquad \text{(XXIII, 4—87)}$$

$$N_{Eb} = \frac{1}{4} N(1 + \gamma)\,, \qquad \text{(XXIII, 4—88)}$$

$$N_{Ba} = \frac{1}{4} N(1 - \gamma)\,. \qquad \text{(XXIII, 4—89)}$$

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Aceste formule permit să se pună în evidenţă cu uşurinţă semnificaţia parametrului de ordonare. Într-adevăr, pentru $\gamma = 0$, se obţine:

$$N_{Aa} = N_{Ab} = N_{Bb} = N_{Ba} = \frac{N}{4}.$$

adică ambele subreţele a şi b sînt ocupate în mod egal, atît de atomii A, cît şi de atomii B. Valoarea $\gamma = 0$ a parametrului de ordonare caracterizează deci structura dezordonată a aliajului. Pentru $\gamma = 1$, formulele (XXIII, 4—86)— (XXIII, 4—89) conduc la:

$$N_{Aa} = N_{Bb} = \frac{N}{2}\ ;\quad N_{Ab} = N_{Ba} = 0,$$

iar pentru $\gamma = -1$ se obţine:

$$N_{Ab} = N_{Ba} = \frac{N}{2}\ ;\quad N_{Aa} = N_{Bb} = 0.$$

Valorile $\gamma = \pm 1$ ale parametrului de ordonare corespund ordinii totale, caracterizată prin faptul că fiecare din cele două subreţele conţine numai o singură specie de atomi.

După cum am mai arătat, în reţea alternează nodurile de tip a cu nodurile de tip b, astfel încît un nod de tip a este înconjurat numai de noduri de tip b şi invers. Fie m, numărul nodurilor de tip b din imediata vecinătate a unui nod de tip a sau numărul nodurilor de tip a din imediata vecinătate a unui nod de tip b. Să notăm cu φ_{AA}, φ_{BB} şi φ_{AB} — energiile de interacţie dintre perechile AA, BB şi AB, respectiv. Probabilitatea ca un atom A, situat într-un nod de tip a, să fie înconjurat de un atom A situat într-unul din cele m noduri de tip B din imediata sa vecinătate, este evident egală cu $(1 - \gamma)x$. Corespunzător, probabilitatea ca un atom A dintr-un nod de tip a să fie înconjurat de un atom B, situat într-unul din cele m noduri din imediata sa vecinătate, este egală cu $1 - (1 - \gamma)x$. Energia de interacţie dintre un atom A dintr-un nod de tip a şi atomii din imediata sa vecinătate este egală cu:

$$m[(1 - \gamma)x]\ \varphi_{AA} + m[1 - (1 - \gamma)x]\varphi_{AB}.$$

Cum, potrivit relaţiei (XXIII, 4—82), în subreţeaua a există $\frac{1}{2}N(1+\gamma)x$ atomi A, energia de interacţie a acestora cu vecinii lor nemijlociţi E_{Aa}, capătă forma:

$$E_{Aa} = \frac{1}{2}N(1 + \gamma)x \cdot m\{(1 - \gamma)x\ \varphi_{AA} + [1 - (1 - \gamma)x]\varphi_{AB}\}.$$

În mod analog, se pot calcula și energiile de interacție E_{Ab}, E_{Bb} și E_{Ba}, pentru atomii A în nodurile de tip b, atomii B în nodurile de tip b și atomii B în nodurile de tip a. Presupunînd că energia totală de interacție a atomilor din rețea, E, se reduce la suma energiilor de interacție dintre perechile de atomi, rezultă:

$$E = E_{Aa} + E_{Ab} + E_{Bb} + E_{Ba}. \qquad \text{(XXIII, 4—90)}$$

După efectuarea calculelor de detaliu, relația (XXIII, 4—90) se transcrie în forma:

$$E = \frac{1}{2} Nm \{(1 - \gamma^2)x^2\varphi_{AA} + 2x[1 - x(1 - \gamma^2)]\varphi_{AB} + \\ + [(1 - x)^2 - (\gamma x)^2]\varphi_{BB}\}. \qquad \text{(XXIII, 4—91)}$$

Pentru ordonarea și dezordonarea totală ($\gamma = 1$ și $\gamma = 0$), relația (XXIII, 4—91) ia formele particulare:

$$E_{\gamma=1} = \frac{1}{2} Nm\,[2x\varphi_{AB} + (1 - 2x)\varphi_{BB}], \qquad \text{(XXIII, 4—92)}$$

$$E_{\gamma=0} = \frac{1}{2} Nm\,[x^2\varphi_{AA} + 2x(1 - x)\varphi_{AB} + (1 - x)^2\varphi_{BB}]. \qquad \text{(XXIII, 4—93)}$$

Pentru $x = \frac{1}{2}$, relația (XXIII, 4—92) se reduce la:

$$E_{\gamma=1} = \frac{1}{2} Nm\varphi_{AB}. \qquad \text{(XXIII, 4—94)}$$

Să considerăm diferența dintre energia de interacție E_γ, corespunzătoare unei anumite valori a parametrului de ordonare, și energia de interacție $E_{\gamma=1}$. Ținînd seama de relațiile (XXIII, 4—91) și (XXIII, 4—92), această diferență poate fi scrisă după cum urmează:

$$E_\gamma - E_{\gamma=1} = \frac{1}{2} Nmx^2(1 - \gamma^2)[\varphi_{AA} + \varphi_{BB} - 2\varphi_{AB}]. \qquad \text{(XXIII, 4—95)}$$

Fie ε, energia de formare a $\frac{m}{2}$ perechi AA și $\frac{m}{2}$ perechi BB din m perechi AB. Evident,

$$\varepsilon = \frac{m}{2}(\varphi_{AA} + \varphi_{BB} - 2\varphi_{AB}). \qquad \text{(XXIII, 4—96)}$$

Introducînd acest rezultat în relaţia (XXIII, 4—95), se obţine :

$$E_\gamma - E_{\gamma=1} = N\,\varepsilon\,x^2(1-\gamma^2), \qquad \text{(XXIII, 4—97)}$$

expresie care, pentru $x = \frac{1}{2}$, ia forma :

$$E_\gamma - E_{\gamma=1} = \frac{N\varepsilon}{4}(1-\gamma^2). \qquad \text{(XXIII, 4—98)}$$

Pentru evaluarea energiei libere a aliajului este necesară cunoaşterea contribuţiei dezordinii la entropia sistemului. În acest scop, să calculăm numărul modurilor distincte de repartiţie a atomilor din speciile A şi B în cele $\frac{1}{2}N$ noduri ale subreţelei a. Fie W_a acest număr. Întrucît permutările atomilor A între ei şi ale atomilor B între ei nu duc la repartiţii distincte,

$$W_a = \frac{\left(\frac{1}{2}N\right)!}{N_{Aa}!\,N_{Ba}!}. \qquad \text{(XXIII, 4—99)}$$

Corespunzător, numărul modurilor distincte de repartiţie a atomilor din speciile A şi B în cele $\frac{1}{2}$ noduri ale subreţelei b, W_b, este dat de expresia analoagă :

$$W_b = \frac{\left(\frac{1}{2}N\right)!}{N_{Ab}!\,N_{Bb}!}. \qquad \text{(XXIII, 4—100)}$$

Ţinînd seama de relaţiile (XXIII, 4—82) — (XXIII, 4—85), expresiile (XXIII, 4—99) şi (XXIII, 4—100) se transcriu după cum urmează :

$$W_a = \frac{\left(\frac{1}{2}N\right)!}{\left[\frac{1}{2}N(1+\gamma)x\right]!\left\{\frac{1}{2}N[1-(1+\gamma)x]\right\}!} \qquad \text{(XXIII, 4—101)}$$

$$W_b = \frac{\left(\frac{1}{2}N\right)!}{\left[\frac{1}{2}N(1-\gamma)x\right]!\left\{\frac{1}{2}N\,[1-(1-\gamma)x]\right\}!}. \qquad \text{(XXIII, 4—102)}$$

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Contribuţia dezordonării la entropia sistemului, S_γ, este dată de relaţia :

$$S_\gamma = k \ln W_\gamma, \qquad \text{(XXIII, 4—103)}$$

în care :

$$W_\gamma = W_a W_b$$

sau, ţinînd seama de relaţiile (XXIII, 4—101) şi (XXIII, 4—102),

$$W_\gamma = \frac{\left(\frac{1}{2}N\right)!}{\left[\frac{1}{2}N(1+\gamma)x\right]!\left\{\frac{1}{2}N[1-(1+\gamma)x]\right\}!} \times$$

$$\times \frac{\left(\frac{1}{2}N\right)!}{\left[\frac{1}{2}N(1-\gamma)x\right]!\left\{\frac{1}{2}N[1-(1-\gamma)x]\right\}!}. \qquad \text{(XXIII, 4—104)}$$

Introducînd expresia (XXIII, 4—104) în relaţia (XXIII, 4—103) şi prelucrînd rezultatul cu ajutorul aproximaţiei lui Stirling, se obţine :

$$S_\gamma = -\frac{kN}{2}\Big\{(1+\gamma)x \ln[(1+\gamma)x] + [1-(1+\gamma)x]\ln[1-(1+\gamma)x] +$$

$$+ (1-\gamma)x \ln[(1-\gamma)x] + [1-(1-\gamma)x]\ln[1-(1-\gamma)x]\Big\}.$$

(XXIII, 4—105)

Ţinînd seama de expresiile (XXIII, 4—97) şi (XXIII, 4—105), se poate calcula contribuţia dezordonării la energia liberă a aliajului, A_γ.

$$A_\gamma = E_\gamma - E_{\gamma=1} - TS_\gamma$$

sau

$$A_\gamma = N\varepsilon x^2(1-\gamma^2) + \frac{NkT}{2}\Big\{(1+\gamma)x \ln[(1+\gamma)x] +$$

$$+ [1-(1+\gamma)x]\ln[1-(1+\gamma)x] + (1-\gamma)x \ln[(1-\gamma)x] +$$

$$+ [1-(1-\gamma)x]\ln[1-(1-\gamma)x]\Big\}. \qquad \text{(XXIII, 4—106)}$$

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Valoarea de echilibru a parametrului de ordonare, $\overset{*}{\gamma}$, se obţine din condiţia de minim a energiei libere:

$$\left(\frac{dA_\gamma}{d\gamma}\right)_{N,T,V,x} = 0.$$

Aplicarea acestei condiţii pentru funcţia (XXIII, 4—106) conduce la următorul rezultat:

$$\frac{(1+\overset{*}{\gamma})\ [1-(1-\overset{*}{\gamma})x]}{(1-\overset{*}{\gamma})\ [1-(1+\overset{*}{\gamma})x]} = e^{\frac{4x\varepsilon\overset{*}{\gamma}}{kT}} \qquad \text{(XXIII, 4—107)}$$

Pentru $x = \frac{1}{2}$, expresia (XXIII, 4—107) ia forma particulară:

$$\frac{1+\overset{*}{\gamma}}{1-\overset{*}{\gamma}} = e^{\frac{\varepsilon\overset{*}{\gamma}}{kT}}, \qquad \text{(XXIII, 4—108)}$$

de unde,

$$\overset{*}{\gamma} = \frac{e^{\frac{\varepsilon\overset{*}{\gamma}}{kT}}-1}{e^{\frac{\varepsilon\overset{*}{\gamma}}{kT}}+1} = \frac{e^{\frac{\varepsilon\overset{*}{\gamma}}{2kT}}-e^{-\frac{\varepsilon\overset{*}{\gamma}}{2kT}}}{e^{\frac{\varepsilon\overset{*}{\gamma}}{2kT}}+e^{-\frac{\varepsilon\overset{*}{\gamma}}{2kT}}}$$

sau

$$\overset{*}{\gamma} = \text{th}\left(\frac{\varepsilon\overset{*}{\gamma}}{2kT}\right), \qquad \text{(XXIII, 4—109)}$$

rezultat obţinut de către Gorsky [1], precum şi de către Bragg şi Williams [2]. Procedînd în mod analog pentru cazul unei compoziţii oarecare a aliajului, din relaţia (XXIII, 4—107) se obţine:

$$\overset{*}{\gamma} = \frac{\text{cth}\left(\frac{2x\varepsilon\overset{*}{\gamma}}{kT}\right) \pm \left[\text{cth}^2\left(\frac{2x\varepsilon\overset{*}{\gamma}}{kT}\right) - 4x(1-x)\right]^{\frac{1}{2}}}{2x}.$$

[1] V. S. Gorsky, *Z. Physik*, 50, 64 (1928).
[2] W. L. Bragg, E. J. Williams, op. cit.

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Introducînd în relaţia (XXIII, 4—109) temperatura T_c, definită prin relaţia:

$$T_c = \frac{\varepsilon}{2k}, \qquad \text{(XXIII, 4—110)}$$

se obţine:

$$\overset{*}{\gamma} = \text{th}\left[\left(\frac{T_c}{T}\right)\overset{*}{\gamma}\right]. \qquad \text{(XXIII, 4—111)}$$

Dînd diferite valori parametrului de ordonare $\overset{*}{\gamma}$ şi utilizînd tabelele de funcţii hiperbolice, se obţin diferite valori ale rapoartelor $\frac{T_c}{T}$ şi $\frac{T}{T_c}$.

În figura XXIII—7 se redă dependenţa parametrului $\overset{*}{\gamma}$ de temperatura redusă $\frac{T}{T_c}$. Se observă că, pentru $T = T_c$, $\overset{*}{\gamma} = 0$, aică la temperatura T_c se instituie starea total dezordonată a sistemului. Temperatura T_c poartă numele de *temperatură Curie* şi este întru totul analoagă cu punctul Curie ce caracterizează materialele feromagnetice [1]. Examinarea curbei din figura XXIII — 7 arată că valorile derivatei $\frac{\mathrm{d}\overset{*}{\gamma}}{\mathrm{d}\left(\frac{T}{T_c}\right)}$ cresc pe măsura

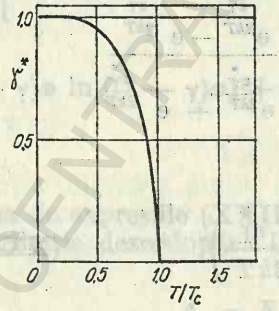


Fig. XXIII — 7. — Dependenţa parametrului de ordonare de temperatura redusă $\frac{T}{T_c}$

creşterii argumentului $\frac{T}{T_c}$, adică sistemul se dezordonează cu atît mai uşor la creşterea temperaturii, cu cît gradul de dezordonare deja atins este mai mare. Dezordonarea existentă la o anumită temperatură uşurează deci dezordonarea ulterioară la temperaturi mai ridicate. Această împrejurare conferă fenomenelor de dezordonare caracterul de *fonomene cooperaţionale*.

---

[1] Vol. I, 2, p. 275.

În figura XXIII—8 se redă variația energiei libere $A_\gamma^{\frac{1}{2}}$ (obținută din relația (XXIII, 4—106) pentru $x = \frac{1}{2}$) cu parametrul de ordonare γ. La temperaturi inferioare temperaturii Curie, se pot evidenția două minime ale energiei libere (la $T = 0°K$, minimele corespund cu $\overset{*}{\gamma} = \pm 1$)

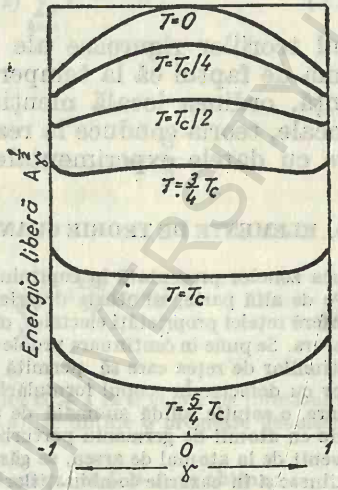


Fig. XXIII—8. — Dependența energiei libere a unui aliaj binar AB de parametrul de ordonare.

corespunzătoare stării de echilibru. Aceste minime se apropie cu creșterea temperaturii, iar la $T = T_c$ se confundă într-un singur minim ce corespunde valorii nule a parametrului de ordonare. Acest minim se menține la aceeași valoare a parametrului de ordonare și la temperaturi superioare temperaturii Curie. Starea de echilibru, pentru $T > T_c$, corespunde deci dezordinii totale.

Teoria elementară a fenomenelor de ordine-dezordine, datorată lui Bragg și Williams [1], permite să se regăsească variația discontinuă a capacității calorifice a aliajului cu temperatura. Într-adevăr, capacitatea calorifică poate fi obținută prin derivarea expresiei (XXIII, 4—91) în raport cu temperatura. Funcția ce se obține astfel, pentru $x = \frac{1}{2}$, prezintă o discontinuitate la $T = T_c$, în acord cu datele experimentale. Concordanța cu experiența este numai calitativă, valoarea capacității calorifice calculate fiind inferioară valorii experimentale. Teoria lui Bragg și Williams operează doar cu ordinea la distanță. De aceea, parametrul γ se denumește în mod riguros, *parametrul ordinii la distanță*. Pentru luarea în considerare a ordinii locale se introduce un parametru al ordinii locale σ, definit prin relația [2]:

$$\sigma = \frac{q - q_{min}}{q_{max} - q_{min}}, \qquad \text{(XXIII, 4—112)}$$

[1] W. L. Bragg, E. J. Williams, op. cit.
[2] G. S. Jdanov, op. cit., p. 354.

în care q reprezintă fracțiunea numărului de legături dintre atomii diferiți din rețea. Pentru un aliaj AB în structura căruia atomii A și B alternează, $q_{min} = \frac{1}{2}$ și $q_{max} = 1$, astfel încît

$$\sigma = 2\left(q - \frac{1}{2}\right). \qquad \text{(XXIII, 4—113)}$$

În cadrul teoriilor riguroase ale fenomenelor de ordine-dezordine[1-4] se ține seama de faptul că la temperatura de tranziție dispare doar ordinea la distanță, ordinea locală menținîndu-se. Prin luarea în considerare a ordinii locale, teoria conduce la rezultate în concordanță cantitativă satisfăcătoare cu datele experimentale.

5. ELEMENTE DE TEORIE CUANTICĂ A IMPERFECȚIUNILOR DE REȚEA

Teoria zonelor prezentată în capitolul anterior redă comportarea electronilor în solidele perfecte. Pe de altă parte, cu ocazia descrierii defectelor punctuale, am văzut că unele imperfecțiuni conferă rețelei proprietăți electrice, optice și magnetice, strîns legate de structura electronică a acestora. Se pune în continuare problema completării teoriei zonelor cu o teorie electronică a imperfecțiunilor de rețea care să permită înțelegerea și prevederea proprietăților menționate ale solidelor cu defecte. În scopul formulării mai concrete a problemei, să considerăm, pentru exemplificare, o soluție solidă anomală de arsen în germaniu. Cîmpul ionului pozitiv de arsen izoelectronic cu atomii de germaniu perturbă cîmpul periodic al rețelei gazdă, iar electronul în exces, provenit de la atomul de arsen, se găsește într-un asemenea cîmp perturbat. Situații analoage se întîlnesc și în cazurile combinațiilor nestoechiometrice sau ale semiconductorilor cu valență controlabilă. Avînd în vedere cele arătate, problema prezentării unei teorii electronice a imperfecțiunilor de rețea se reduce la problema analizei mișcării electronilor în cîmpuri periodice perturbate[5-8]. În cele ce urmează, se schițează o teorie cuanto-mecanică a mișcării electronilor în cîmpuri periodice perturbate pe baza lucrărilor lui Slater[9].

Ecuația lui Schrödinger pentru un electron care se găsește în cîmpul periodic al rețelei, cu energia potențială $V(r) = V(r + a_p)$, perturbat de un cîmp suplimentar căruia îi corespunde energia potențială $U(r)$, are forma:

$$-\frac{\hbar^2}{2m^*}\Delta\Phi_i(r) + [V(r) + U(r)]\,\Phi_i(r) = \varepsilon_i\Phi_i(r). \qquad \text{(XXIII,5—1)}$$

Pentru rezolvarea acestei ecuații, vom introduce funcțiile Wannier $w(r - a_p)$, ce se definesc prin expresia:

$$w(r - a_p) = \frac{1}{\sqrt{N}}\sum_k e^{-ik.a_p}\,\psi_{I_k}(r), \qquad \text{(XXIII,5—2)}$$

în care a_p este un vector al rețelei directe, iar $\psi_{I_k}(r)$ reprezintă o orbitală Eloch.

Funcțiile Wannier se bucură de o proprietate remarcabilă care le apropie de funcțiile atomice și anume, sînt diferite de zero numai în apropierea nodului p.

---

[1] H. Bethe, *Proc. Roy. Soc.*, A 150, 552 (1935).
[2] R. Peierls, *Proc. Roy. Soc.*, A 154, 207 (1936).
[3] J. G. Kirkwood, *J. Chem. Phys.*, 6, 70 (1938).
[4] T. S. Chang, *Proc. Roy. Soc.*, A 173, 48 (1939).
[5] A. I. Anselm, op. cit., p. 172.
[6] J. M. Ziman, op. cit., p. 182.
[7] W. A. Harrison, op. cit., p. 166.
[8] P. Kireev, op. cit., p. 127.
[9] J. C. Slater, *Phys. Rev.*, 76, 1592 (1949).

Demonstrație: Să considerăm funcția Wannier unidimensională, $w(x - x_p)$ pentru cazul cînd orbitala Bloch are forma:

$$\psi_k(x) = u_0(x)\, e^{ikx},$$

în care amplitudinea $u_0(x)$ nu depinde de numărul de undă k. Pe baza relației (XXIII, 5—2) și a rezultatelor obținute în § XXII, 6.2.4., se obține:

$$w(x - x_p) = \frac{1}{G^{1/2}}\, u_0(x) \sum_{k=1} e^{ik(x-x_p)}. \qquad \text{(XXIII, 5—3)}$$

Ținînd seama de condiția ciclică:

$$k = \frac{2\pi}{Ga}\, g, \qquad g = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots, \pm \frac{G}{2},$$

expresia (XXIII, 5—3) ia forma[1]:

$$w(x - x_p) = \frac{1}{G^{1/2}}\, u_0(x) \sum_{g} e^{i\frac{2\pi g}{Ga}(x-x_p)} \qquad \text{(XXIII,5—4)}$$

unde însumarea trebuie operată asupra tuturor celor $G + 1 \simeq G$ valori ale numărului de undă k. Prin dezvoltarea sumei din expresia (XXIII, 5—4), se obține o progresie geometrică de rație egală cu $e^{i\frac{2\pi(x-x_p)}{Ga}}$. Operînd însumarea și ținînd seama că $G \gg 1$, se obține:

$$\sum_{g} e^{i\frac{2\pi}{Ga}(g(x-x_p)} \simeq \frac{\sin\dfrac{\pi(x - x_p)}{a}}{\dfrac{\pi(x - x_p)}{a}}. \qquad \text{(XXIII,5—5)}$$

Ținînd seama de relația (XXIII, 5—5), expresia (XXIII, 5—4) ia forma:

$$w(x - x_p) = G^{1/2}\, u_0(x)\, \frac{\sin\dfrac{\pi(x - x_p)}{a}}{\dfrac{\pi(x - x_p)}{a}}. \qquad \text{(XXIII, 5—6)}$$

Funcția Wannier (XXIII, 5—2) poate fi exprimată printr-un produs de funcții Wannier unidimensionale de tip (XXIII, 5—6). Ținînd seama de cele afirmate, precum și de relația (XXIII, 5—6), urmează că funcțiile Wannier tridimensionale au valori maxime pentru $\boldsymbol{r} = \boldsymbol{a}_p$ și nule, pentru $\boldsymbol{r} \neq \boldsymbol{a}_p$. Această proprietate apropie funcțiile Wannier de orbitalele atomice.

Orbitalele Bloch pot fi exprimate prin funcțiile Wannier cu ajutorul dezvoltării:

$$\psi_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{p} e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{a}_p}\, w(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{a}_p). \qquad \text{(XXIII, 5—7)}$$

---

[1] Ch. Kittel, „Kvantovaia teoria tverdih tel", Moskva, 1967, p. 231.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Demonstrație : Din relația (XXIII, 5—2), prin înmulțire cu $e^{i\boldsymbol{k}'\cdot\boldsymbol{a}_p}$ și însumare în raport cu p, se obține :

$$\sum_p e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{a}_p} w(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{a}_p) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k \psi_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}) \sum_p e^{i(\boldsymbol{k}'-\boldsymbol{k})\cdot\boldsymbol{a}_p}. \quad \text{(XXIII, 5—8)}$$

Pentru cazul unidimensional și ținînd seama de condiția ciclică, a doua sumă care figurează în membrul drept al relației (XXIII, 5—8) poate fi transformată după cum urmează :

$$\sum_p e^{i(k'-k)\cdot a_p} = \sum_{p=1}^{G} e^{i\frac{2\pi}{Ga}(g'-g)pa} = \sum_{p=1}^{G} e^{i\frac{2\pi}{G}\gamma p},$$

în care $\gamma = g' - g =$ întreg. Dezvoltarea sumei $\sum_{p=1}^{G} e^{i\frac{2\pi}{G}\gamma p}$ conduce la o progresie geometrică cu G termeni și rația $e^{i\frac{2\pi}{G}\gamma}$, astfel încît :

$$\sum_{p=1}^{G} e^{i\frac{2\pi}{G}\gamma p} = \frac{e^{i\frac{2\pi}{G}\gamma}(e^{i2\pi\gamma}-1)}{e^{i\frac{2\pi}{G}\gamma}-1}.$$

Dacă $\gamma \neq 0$; $e^{i2\pi\gamma} = 1$ și

$$\sum_{p=1}^{G} e^{i\frac{2\pi}{G}\gamma p} = 0.$$

Dacă $\gamma = 0$,

$$\sum_{p=1}^{G} e^{i\frac{2\pi}{G}\gamma p} = \sum_{p=1}^{G} 1 = G.$$

Generalizarea acestor rezultate pentru cazul tridimensional conduce la următoarea condiție pentru suma $\sum_p e^{i(\boldsymbol{k}'-\boldsymbol{k})\cdot\boldsymbol{a}_p}$:

$$\sum_p e^{i(\boldsymbol{k}'-\boldsymbol{k})\cdot\boldsymbol{a}_p} = \begin{cases} 0 & \text{pentru } \boldsymbol{k}' \neq \boldsymbol{k}, \\ G^3 = N & \text{pentru } \boldsymbol{k}' = \boldsymbol{k}. \end{cases} \quad \text{(XXIII, 5—9)}$$

Ținînd seama de relația (XXIII, 5—9), din relația (XXIII, 5—8) se obține direct expresia (XXIII, 5—7) a funcției Bloch.

Spre deosebire de orbitalele atomice $\psi(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{a}_p)$, funcțiile Wannier sînt ortogonale. Demonstrație :

$$\int w^*(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{a}_p)\, w(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{a}_{p'})\, d\tau =$$

$$= \frac{1}{N}\int \left[\sum_k e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{a}_p} \psi^*_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}) \sum_{k'} e^{-i\boldsymbol{k}'\cdot\boldsymbol{a}_{p'}} \psi_{\boldsymbol{k}'}(\boldsymbol{r}) \right] d\tau =$$

$$= \frac{1}{N} \sum_k \sum_{k'} e^{i(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{a}_p - \boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{a}_{p'})} \int \psi^*_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})\, \psi_{\boldsymbol{k}'}(\boldsymbol{r})\, d\tau =$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$= \frac{1}{N} \sum_k \sum_{k'} e^{i(k \cdot a_p - k' \cdot a_{p'})} \delta_{kk'} =$$

$$= \frac{1}{N} \sum_k e^{ik \cdot (a_p - a_{p'})}. \qquad \text{(XXIII, 5—10)}$$

Printr-un raționament analog cu cel utilizat pentru stabilirea condiției (XXIII, 5—9), se arată cu ușurință că:

$$\sum_k e^{ik \cdot (a_p - a_{p'})} = \begin{cases} 0, & \text{pentru } p \neq p', \\ N, & \text{pentru } p = p', \end{cases} \qquad \text{(XXIII, 5—11)}$$

așa încît:

$$\int^* w(r - a_p)\, w(r - a_{p'})\, d\tau = \delta_{pp'}. \qquad \text{(XXIII, 5—12)}$$

Relația (XXIII, 5—12) reprezintă condiția de ortonormare a funcțiilor Wannier.

Revenind acum la ecuația (XXIII, 5—1), vom dezvolta funcția de undă $\Phi_i(r)$ după cum urmează:

$$\Phi_i(r) = \sum_p f_i(a_p)\, w(r - a_p). \qquad \text{(XXIII, 5—13)}$$

Pentru determinarea funcțiilor $f_i(a_p)$, să introducem dezvoltarea (XXIII, 5—13), în ecuația (XXIII, 5—1), schimbînd indicele de sumare în p', înmulțind la stînga cu $\overset{*}{w}(r - a_p)$ și integrînd în raport cu coordonatele electronului. Se obține în acest fel următoarea expresie:

$$\sum_{p'} f_i(a_{p'}) \int^* w(r - a_p) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(r) + U(r) - \varepsilon_i \right] w(r - a_{p'}) d\tau = 0. \qquad \text{(XXIII, 5—14)}$$

Ținînd seama de relația (XXIII, 5—12),

$$\sum_{p'} f_i(a_{p'}) \int^* w(r - a_p)\, \varepsilon_i\, w(r - a_{p'})\, d\tau =$$

$$= \varepsilon_i \sum_{p'} f_i(a_{p'})\, \delta_{pp'} = \varepsilon_i f_i(a_p). \qquad \text{(XXIII, 5—15)}$$

În ipoteza că energia potențială $U(r)$ variază lent de la un punct la altul, în rețea $U(r) = U(a_p) \simeq$ $\simeq$ const., astfel încît:

$$\sum_{p'} f_i(a_{p'}) \int^* w(r - a_p)\, U(r)\, w(r - a_{p'})\, d\tau = \sum_{p'} f_i(a_{p'})\, U(a_p)\, \delta_{pp'} =$$

$$= U(a_p)\, f_i(a_p). \qquad \text{(XXIII, 5—16)}$$

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

În fine, avînd în vedere că $\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(\boldsymbol{r})\right]\psi_{\boldsymbol{k}'} = \varepsilon(\boldsymbol{k}')\,\psi_{\boldsymbol{k}'}$ primii doi termeni ai parantezei din relația (XXIII, 5—14) conduc la expresia :

$$\frac{1}{N}\sum_{p'} f_i(\boldsymbol{a}_{p'})\int\left\{\sum_{k} e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{a}_p}\,\overset{*}{\psi}_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(\boldsymbol{r})\right]\sum_{k'} e^{-i\boldsymbol{k}'\cdot\boldsymbol{a}_{p'}}\,\psi_{\boldsymbol{k}'}(\boldsymbol{r})\right\} d\tau =$$

$$= \frac{1}{N}\sum_{p'}\sum_{k}\sum_{k'} f_i(\boldsymbol{a}_{p'})\, e^{i(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{a}_p - \boldsymbol{k}'\cdot\boldsymbol{a}_{p'})}\,\varepsilon(\boldsymbol{k}')\int\overset{*}{\psi}_{\boldsymbol{k}}\psi_{\boldsymbol{k}'}\,d\tau. \qquad \text{(XXIII, 5—17)}$$

Ținînd seama că $\int\overset{*}{\psi}_{\boldsymbol{k}}\psi_{\boldsymbol{k}'}\,d\tau = \delta_{\boldsymbol{k}\boldsymbol{k}'}$ și introducînd notația $\boldsymbol{a}_p - \boldsymbol{a}_{p'} = \boldsymbol{a}_l$, din (XXIII, 5—17) rezultă :

$$\frac{1}{N}\sum_{p'}\sum_{k} f_i(\boldsymbol{a}_{p'})\, e^{i\boldsymbol{k}\cdot(\boldsymbol{a}_p - \boldsymbol{a}_{p'})}\,\varepsilon(\boldsymbol{k}) =$$

$$= \frac{1}{N}\sum_{l}\sum_{k} f_i(\boldsymbol{a}_p - \boldsymbol{a}_l)\, e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{a}_l}\,\varepsilon(\boldsymbol{k}). \qquad \text{(XXIII, 5—18)}$$

Funcția $f_i(\boldsymbol{a}_p - \boldsymbol{r})$ poate fi dezvoltată în serie Taylor în jurul lui $\boldsymbol{r} = \boldsymbol{a}_p$. Se obține astfel :

$$f_i(\boldsymbol{a}_p - \boldsymbol{r}) = f_i(\boldsymbol{a}_p) - \boldsymbol{r}\,\nabla f_i(\boldsymbol{a}_p) + \frac{1}{2!}\boldsymbol{r}\cdot\boldsymbol{r}\nabla\nabla f_i(\boldsymbol{a}_p) + \ldots \qquad \text{(XXIII, 5—19)}$$

Pentru $\boldsymbol{r} = \boldsymbol{a}_l$, dezvoltarea (XXIII, 5—19) ia forma :

$$f_i(\boldsymbol{a}_p - \boldsymbol{a}_l) = \left[1 - \boldsymbol{a}_l\,\nabla + \frac{1}{2!}\boldsymbol{a}_l\cdot\boldsymbol{a}_l\nabla\nabla + \ldots\right] f_i(\boldsymbol{a}_p) \qquad \text{(XXIII, 5—20)}$$

sau

$$f_i(\boldsymbol{a}_p - \boldsymbol{a}_l) = e^{-\boldsymbol{a}_l\Delta}\, f_i(\boldsymbol{a}_p). \qquad \text{(XXIII, 5—21)}$$

Energia electronului $\varepsilon(\boldsymbol{k})$, fiind o funcție periodică în spațiul k, poate fi dezvoltată în serie Fourier după cum urmează :

$$\varepsilon(\boldsymbol{k}) = \sum_{l'} \varepsilon_{l'}\, e^{-i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{a}_{l'}}. \qquad \text{(XXIII, 5—22)}$$

Se observă cu ușurință că dezvoltarea (XXIII, 5—22) este compatibilă cu condiția (XXII, 6—73). Prin înmulțirea relației (XXIII, 5—22) cu $e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{a}_l}$ și însumare în raport cu k, rezultă :

$$\sum_{k}\varepsilon(\boldsymbol{k})\, e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{a}_l} = N\,\varepsilon_l. \qquad \text{(XXIII, 5—23)}$$

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Introducînd relaţiile (XXIII, 5—21), şi (XXIII, 5—23) în expresia (XXIII, 5—18), se obţine :

$$\frac{1}{N}\sum_{l}\sum_{k} f_i(\boldsymbol{a}_p - \boldsymbol{a}_l)\, e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{a}_l}\, \varepsilon(\boldsymbol{k}) =$$

$$= \sum_{l} \varepsilon_l\, e^{-\boldsymbol{a}_l \nabla}\, f_i(\boldsymbol{a}_p). \qquad \text{(XXIII, 5—24)}$$

Comparînd membrul al doilea al relaţiei (XXIII, 5—24) cu (XXIII, 5—22), rezultă :

$$\frac{1}{N}\sum_{l}\sum_{k} f_i(\boldsymbol{a}_p - \boldsymbol{a}_l) e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{a}_l}\, \varepsilon(\boldsymbol{k}) = \varepsilon(-i\nabla) f_i(\boldsymbol{a}_p). \qquad \text{(XXIII, 5—25)}$$

Ţinînd seama de rezultatele parţiale (XXIII, 5—15), (XXIII, 5—16) şi (XXIII, 5—25), ecuaţia (XXIII, 5—14) ia forma :

$$\varepsilon(-\nabla i)\, f_i(\boldsymbol{a}_p) + U(\boldsymbol{a}_p)\, f_i(\boldsymbol{a}_p) = \varepsilon_i f_i(\boldsymbol{a}_p), \qquad \text{(XXIII, 5—26)}$$

în care :

$$\varepsilon(-\nabla i) = \varepsilon(\boldsymbol{k})\big|_{\boldsymbol{k}\,=\,-\nabla i}.$$

Avînd în vedere relaţia (XXIII, 6—44), amplitudinea $u_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})$ poate fi pusă sub forma :

$$u_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}) = u_i(\boldsymbol{r}) = \sqrt{N}\, e^{-i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}\, \psi_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})$$

sau, ţinînd seama de expresia (XXIII, 5—7),

$$u_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}) = \sum_{p} e^{i\boldsymbol{k}\cdot(\boldsymbol{a}_p - \boldsymbol{r})}\, w(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{a}_p).$$

Pentru $\boldsymbol{r} \simeq \boldsymbol{a}_p$, $e^{i\boldsymbol{k}\cdot(\boldsymbol{a}_p - \boldsymbol{r})} \simeq 1$, astfel încît

$$u_i(\boldsymbol{r}) = u_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}) \simeq \sum_{p} w(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{a}_p). \qquad \text{(XXIII, 5—27)}$$

Ţinînd seama de relaţia (XXIII, 5—27) precum şi de aproximaţia $f_i(\boldsymbol{a}_p) \simeq f_i(\boldsymbol{r})$, expresia (XXIII, 5—13) ia forma : i

$$\Phi_i(\boldsymbol{r}) = f_i(\boldsymbol{r})\, u_i(\boldsymbol{r}). \qquad \text{(XXIII, 5—28)}$$

Funcţia $u_i(\boldsymbol{r})$ fiind cunoscută, pentru găsirea funcţiei de undă $\Phi_i(\boldsymbol{r})$ este necesar să determinăm forma funcţiei $f_i(\boldsymbol{r})$, prin integrarea ecuaţiei :

$$\varepsilon(-i\nabla)\, f_i(\boldsymbol{r}) + U(\boldsymbol{r})\, f_i(\boldsymbol{r}) = \varepsilon_i\, f_i(\boldsymbol{r}) \qquad \text{(XXIII, 5—29)}$$

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

ce se obține din (XXIII, 5—26), ținînd seama că $U(\boldsymbol{r}) \simeq U(\boldsymbol{a}_p)$ și, corespunzător, $f_i(\boldsymbol{a}_p) = f_i(\boldsymbol{r})|_{\boldsymbol{r}=\boldsymbol{a}_p}$. Avînd în vedere că:

$$\varepsilon(\boldsymbol{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*},$$

pentru $\boldsymbol{k} = -i\nabla$, rezultă:

$$\varepsilon(-i\nabla) = -\frac{\hbar^2}{2m^*}\Delta.$$

Introducînd acest rezultat în ecuația (XXIII, 5—29), se obține:

$$-\frac{\hbar^2}{2m^*}\Delta f_i(\boldsymbol{r}) + U(\boldsymbol{r})\, f_i(\boldsymbol{r}) = \varepsilon_i f_i(\boldsymbol{r}). \qquad \text{(XXIII, 5—30)}$$

Să considerăm acum cazul cînd energia potențială de perturbație, $U(\boldsymbol{r})$, variază sensibil de la un punct la altul, astfel încît această funcție este diferită de zero numai în interiorul unei celule elementare. În asemenea condiții, funcția de undă $\Phi_i(\boldsymbol{r})$ poate fi pusă sub forma dezvoltării:

$$\Phi_i(\boldsymbol{r}) = \sum_{k'} f_i(\boldsymbol{k}')\, \psi_{\boldsymbol{k}'}(\boldsymbol{r}), \qquad \text{(XXIII, 5—31)}$$

însumarea extinzîndu-se asupra tuturor valorilor vectorilor de undă dintr-o zonă permisă. Introducînd dezvoltarea (XXIII, 5—31) în ecuația (XXIII, 5—1), înmulțind la stînga cu $\overset{*}{\psi}_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})$ și integrînd în raport cu coordonatele electronului, rezultă:

$$\int \overset{*}{\psi}_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}) \left[-\frac{\hbar^2}{2m^*}\Delta + V(\boldsymbol{r}) + U(\boldsymbol{r}) \right] \sum_{k'} f_i(\boldsymbol{k}')\, \psi_{\boldsymbol{k}'}(\boldsymbol{r})\, \mathrm{d}\tau =$$

$$= \varepsilon_i \sum_{k'} f_i(\boldsymbol{k}') \int \overset{*}{\psi}_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})\, \psi_{\boldsymbol{k}'}(\boldsymbol{r})\, \mathrm{d}\tau. \qquad \text{(XXIII, 5—32)}$$

Ținînd seama de ecuația de undă a electronului în cîmpul periodic al rețelei neperturbat, precum și de caracterul ortonormat al orbitalelor Bloch, expresia (XXIII, 5—32) ia forma:

$$\varepsilon(\boldsymbol{k})\, f_i(\boldsymbol{k}) + \sum_{k'} f_i(\boldsymbol{k}') \int \overset{*}{\psi}_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})\, U(\boldsymbol{r})\, \psi_{\boldsymbol{k}'}(\boldsymbol{r})\, \mathrm{d}\tau = \varepsilon_i f_i(\boldsymbol{k}). \qquad \text{(XXIII, 5—33)}$$

Introducînd acum funcțiile Wannier cu ajutorul relației (XXIII, 5—7), integrala din expresia (XXIII, 5—33) devine:

$$\int \overset{*}{\psi}_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})\, U(\boldsymbol{r})\, \psi_{\boldsymbol{k}'}(\boldsymbol{r})\, \mathrm{d}\tau =$$

$$= \frac{1}{N} \sum_{pp'} \mathrm{e}^{i\boldsymbol{k}\cdot(\boldsymbol{a}_{p'} - \boldsymbol{a}_p)} \int \overset{*}{w}(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{a}_p)\, U(\boldsymbol{r})\, w(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{a}_{p'})\, \mathrm{d}\tau. \qquad \text{(XXIII, 5—34)}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Presupunînd, pentru concretizare, că $U(r) \neq 0$ numai în celula elementară numerotată cu zero, suma dublă din relaţia (XXIII, 5—34) se reduce doar la termenul cu $p = p' = 0$, şi expresia (XXIII, 5—33) ia forma:

$$\varepsilon(k) f_i(k) + \frac{U_0}{N} \sum_{k'} f_i(k') = \varepsilon_i f_i(k), \qquad \text{(XXIII, 5—35)}$$

în care U_0 reprezintă valoarea medie a energiei potenţiale de perturbaţie în volumul celulei elementare considerate. Introducînd notaţia:

$$\frac{U_0}{N} \sum_{k'} f_i(k') = C,$$

din relaţia (XXIII, 5—35) se obţine:

$$f_i(k) = \frac{C}{\varepsilon_i - \varepsilon(k)}.$$

Ţinînd seama de acest rezultat, cu ajutorul relaţiei (XXIII, 5—35) se găseşte că:

$$\sum_{k'} \frac{1}{\varepsilon_i - \varepsilon(k')} = \frac{N}{U_0}. \qquad \text{(XXIII, 5—36)}$$

Pentru $U_0 = 0$, valorile proprii ale energiei electronului ε_i, coincid cu cele N valori ale energiei $\varepsilon(k')$ din zona Brillouin permisă. Aceeaşi situaţie se regăseşte practic şi dacă valoarea absolută a energiei de perturbaţie, $|U_0|$, este inferioară unui anumit prag. În cazul cînd valoarea absolută a energiei de perturbaţie depăşeşte acest prag, un nivel energetic se detaşează din marginea inferioară a benzii permise în zona interzisă inferioară (pentru $U_0 < 0$) sau din marginea superioară a zonei permise, în zona interzisă superioară (pentru $U_0 > 0$). Cele afirmate sînt ilustrate grafic în figura XXIII—9.

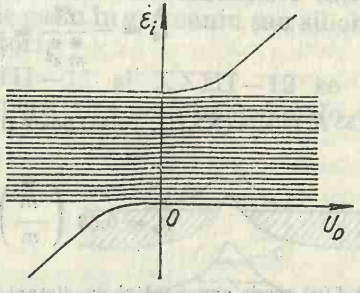


Fig. XXIII — 9. — Dependenţa valorilor proprii ale energiei ε_i de energia potenţială de perturbaţie.

Să considerăm, pentru concretizare, cazul soluţiilor solide de arsen în germaniu. Cîmpul suplimentar este datorat interacţiei dintre electronul în exces, ionul de As^+ şi reţea. Energia corespunzătoare acestei interacţii, $U(r)$, este dată de relaţia:

$$U(r) = -\frac{e^2}{\varepsilon r}, \qquad \text{(XXIII, 5—37)}$$

în care interacţia cu reţeaua a fost luată în considerare prin intermediul constantei dielectrice ε, iar r este distanţa dintre electronul în exces şi ionul de impuritate As^+.

Ecuația (XXIII, 5—30) cu energia potențială (XXIII, 5—37) ia forma :

$$-\frac{\hbar^2}{2\overset{*}{m}}\Delta f_i(r) - \frac{e^2}{\varepsilon r} f_i(r) = \varepsilon_i f_i(r), \qquad \text{(XXIII, 5—38)}$$

care reprezintă ecuația lui Schrödinger referitoare la mișcarea unui electron de masă $\overset{*}{m}$ și sarcină $\overset{*}{e} = \frac{e}{\sqrt{\varepsilon}}$ în cîmpul central al ionului de impuritate. În asemenea condiții, energia ε_i este dată de relația [1] :

$$\varepsilon_i = \varepsilon_n = -\frac{\overset{*}{m}\overset{*}{e}^4}{2\hbar^2 n^2} = -\frac{m e^4}{2\hbar^2 n^2}\frac{\overset{*}{m}}{m}\frac{1}{\varepsilon^2}. \qquad \text{(XXIII, 5—39)}$$

Avînd în vedere că $\frac{m e^4}{2\hbar^2} = 13{,}5$ eV, rezultă :

$$\varepsilon_i = -\frac{13{,}5}{n^2}\frac{\overset{*}{m}}{m}\frac{1}{\varepsilon^2}\ \text{eV}.$$

Cît privește funcția de undă $f_0(r)$, corespunzătoare stării fundamentale a unui electron în exces ce provine dintr-un atom de impuritate, situat într-un nod reticular p, aceasta are forma :

$$f_0(r) = \frac{1}{(\pi \overset{*}{r}_0^3)^3}\, e^{-\frac{|r-a_p|}{\overset{*}{r}_0}}, \qquad \text{(XXIII, 5—40)}$$

în care „raza efectivă" a primei orbitale Bohr este dată de relația

$$\overset{*}{r}_0 = -\frac{\hbar^2}{\overset{*}{m}\overset{*}{e}^2} = \frac{\hbar^2}{me^2}\left(\frac{m}{\overset{*}{m}}\right)\varepsilon. \qquad \text{(XXIII, 5—41)}$$

Cum $\frac{\hbar^2}{m e^2} = 0{,}53$ Å, relația (XXIII, 5—41) poate fi transcrisă în următoarea formulă de lucru :

$$\overset{*}{r}_0 = 0{,}53\left(\frac{\overset{*}{m}}{m}\right)\varepsilon \ \text{Å}.$$

Întrucît funcția $f_0(r)$ scade exponențial cu distanța față de nodul a_p, avînd în vedere relația (XXIII, 5—28), urmează că funcția de undă $\Phi_0(r)$ exprimă localizarea electronului în exces în jurul nodului a_p, perturbat de prezența impurității.

Benzile de energie ale rețelei de bază sînt toate ocupate pînă la banda de conducție care este liberă. Presupunînd că valoarea $k=0$ corespunde cu limita inferioară a benzii de conducție, formula (XXIII, 5—39) ne arată că electronul în exces al atomului de impuritate se poate

[1] Vol. I, 1, p. 302.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

găsi pe unul dintre nivelele adiţionale ε_n, situate în porţiunea interzisă a acestei benzi. Energia stării fundamentale a electronului excedentar în reţelele de germaniu şi siliciu este de ordinul 0,01 eV. Avînd în vedere că porţiunea de energii interzise dintre banda de valenţă şi banda de conducţie este de ordinul a cîţiva electroni-volţi, urmează că nivelele energetice corespunzătoare electronului excedentar sînt situate sub banda de conducţie şi în imediata apropiere a acesteia. Dată fiind distanţa mică dintre nivelele adiţionale şi banda de conducţie, electronii care le ocupă pot fi promovaţi cu uşurinţă în banda de conducţie prin absorbţia de către cristal a energiei termice, electrice sau electromagnetice. În urma populării parţiale a benzii de conducţie cu electroni, sistemul format din reţeaua de bază şi atomii de impurităţi dobîndeşte conductibilitate electrică. Nivelele adiţionale ce pot furniza electroni benzii de conducţie în modul înainte arătat poartă numele de *nivele donoare*. Corpurile solide caracterizate de un spectru al valorilor energiei electronice ce conţine nivele donoare situate sub banda de conducţie, de pe care electronii pot fi promovaţi în această bandă, poartă numele de *semiconductori extrinseci prin electroni* sau de *tip n*.

Dacă masa efectivă m^* are valori negative, formula (XXIII, 5—39) conduce la un sistem de nivele adiţionale ale energiei pozitive situate în imediata vecinătate a benzii de valenţă şi deasupra acesteia. Electronii cărora le corespund valori ale energiei situate în jurul acestei limite, pot fi promovaţi pe nivele adiţionale apropiate. În acest mod, banda de valenţă se depopulează parţial, conferind sistemului conductibilitate electrică. Fiind vorba de stări energetice situate în apropierea limitei superioare a benzii de valenţă, conductibilitatea electrică este mijlocită în acest caz de găuri pozitive. Nivelele electronice situate deasupra benzii de valenţă şi care pot primi electroni din această bandă, poartă numele de *nivele acceptoare*. Corespunzător, solidele care îşi datoresc conductibilitatea eliberării parţiale a benzii de valenţă prin promovarea electronilor pe nivelele acceptoare, poartă numele de *semiconductori extrinseci prin găuri* sau de *tip p*. Soluţiile solide de galiu în germaniu sau siliciu constitui exemple de asemenea semiconductori.

În figurile XXIII—10, XXIII—11 şi XXIII—12 se redau sub formă grafică structurile zonelor periferice unidimensionale ale germa-

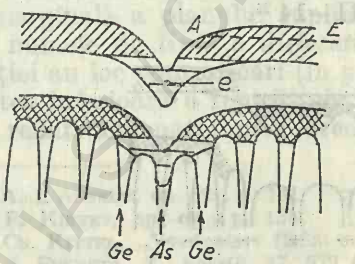


Fig. XXIII—10. — Stările energetice ale electronului în exces în sistemul $Ge_{1-\delta}(e_\delta\,|As_\delta^+\,|\square)$.

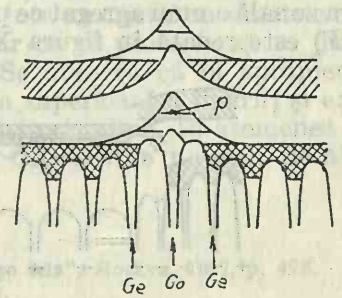


Fig. XXIII—11. — Stările energetice ale găurii în exces în sistemul $Ge_{1-\delta}(p_\delta\,|Ga_\delta^-|\square)$.

niului şi clorurii de sodiu, perturbate de impurificarea cu arsen şi galiu sau de prezenţa unei vacanţe anionice în care se localizează un electron (centru F) [1]. În regiunile din reţea îndepărtate de defectul punctual, se regăseşte structura zonală normală de cristal perfect. În jurul nodurilor perturbate de prezenţa imperfecţiunilor, din zonele permise se separă sisteme de nivele discrete ale căror energii pot fi calculate cu ajutorul relaţiei (XXIII, 5—39). În starea fundamentală a acestora s-a plasat, după caz, un electron sau o gaură. Reţinînd aceste modele grafice, vom utiliza în cele ce urmează o schemă simplificată a nivelelor energetice corespunzătoare impurităţilor donoare şi acceptoare, în care simbolurile D şi A (fig. XXIII—13) redau nivelele adiţionale donoare şi, respectiv, acceptoare.

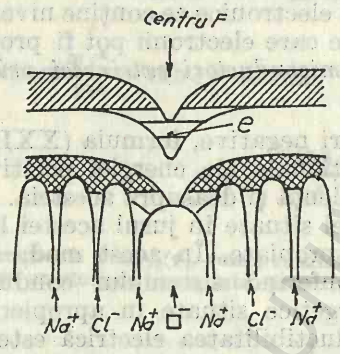


Fig. XXIII—12. — Stările energetice ale unui electron dintr-o poziţie anionică vacantă în clorura de sodiu

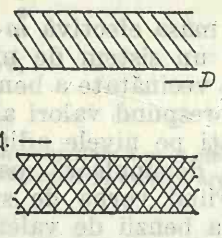


Fig. XXIII — 13. — Schema energetică uzuală a nivelelor donoare şi acceptoare.

Creşterea concentraţiei imperfecţiunilor de reţea are drept consecinţă aşa-numitul fenomen de ordonare sau agregare a defectelor. Din punct de vedere cuanto-mecanic, interacţia dintre defectele cu caracter donor sau acceptor are drept consecinţă despicarea nivelelor adiţionale, astfel încît, pentru N defecte, fiecare nivel generează o nouă zonă. Agregarea conduce deci la apariţia de noi faze cu structuri zonale proprii. Structura zonală a unui agregat ce provine din interacţia defectelor donoare (centrii F) este redată în figura XXIII—14 [1].

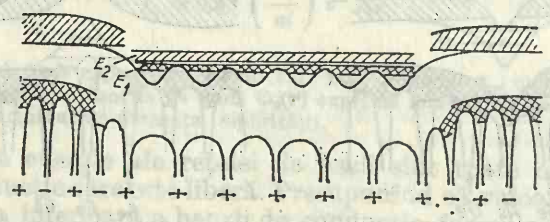


Fig. XXIII—14.—Zonele energetice ale unui agregat de centri F.

[1] A. L. G. Rees, op. cit., p. 64—67.

Experienţa a arătat că impurităţile pot introduce şi stări corespunzătoare unor nivele adiţionale, situate în porţiunea interzisă la distanţe mai mari de limita inferioară a benzii de conducţie sau limita superioară a benzii de valenţă, faţă de cele prevăzute de relaţia (XXIII, 5—39). Aceste nivele poartă numele de *nivele adînci*. Astfel aurul, ca impuritate în siliciu, introduce un nivel donor situat la 0,35 eV deasupra benzii de valenţă şi un nivel acceptor situat la 0,54 eV sub banda de conducţie [1]. Fără a intra în detalii de calcul al acestor nivele, menţionăm doar că pentru descrierea comportării electronilor din atomii de impurităţi, se utilizează potenţiale de ecranare avînd forma [2]:

$$U(r) = -A\,\frac{e^{-\alpha r}}{r},$$

în care α are semnificaţia unei raze efective de acţiune a cîmpului.

6. DISLOCAŢII

Potrivit rezultatelor teoriei elasticităţii cristalelor, tensiunea critică de forfecare, σ_c, trebuie să aibă valori apropiate de cele ale modulului de forfecare [3,4]. Experienţa arată însă că valorile tensiunii critice de forfecare a cristalelor sînt inferioare valorilor modulului de forfecare, diferenţele variind între unul şi patru ordine de mărime [3,4]. Astfel, pentru monocristalele de staniu, valorile modulului de forfecare şi tensiunii critice de forfecare sînt $1{,}9 \cdot 10^{11}$ din$\cdot$cm^{-2} şi, respectiv, $1{,}3 \cdot 10^{7}$ din$\cdot$cm^{-2}. În cazul oţelului nichel-crom, valoarea tensiunii critice de forfecare ($1{,}2 \cdot 10^{10}$ din$\cdot$cm^{-2}) este mai apropiată de valoarea modulului de forfecare ($8 \cdot 10^{11}$ din$\cdot$cm^{-2}). Cercetările experimentale semnalate pot fi interpretate prin raportarea lor la deplasarea unor defecte liniare ce apar în reţelele cristaline denumite *dislocaţii* [5]. Aceste imperfecţiuni ale reţelelor cristaline pot fi definite ca perturbări ale unuia sau mai multor plane reticulare, în direcţiile de densitate atomică maximă [5]. Se cunosc două tipuri principale de dislocaţii denumite *dislocaţii liniare* (marginale) sau *dislocaţii Taylor-Orovan* [6] şi *dislocaţii elicoidale* sau *dislocaţii Bürgers* [5].

Dislocaţia liniară este o perturbare a reţelei cristaline caracterizată prin apariţia unui plan atomic suplimentar. În figura XXIII—15 se redă schema unei asemenea dislocaţii într-un cristal cu simetrie cubică [7]. Linia marginală a planului suplimentar ce se proiectează în punctul C, poartă numele de *linie a dislocaţiei*. Se observă că în apropierea liniei dislocaţiei au loc comprimări (în partea superioară a figurii) şi extensiuni (în partea inferioară a figurii) ale reţelei cristaline. În asemenea condiţii, planul redat schematic prin dreapta OX devine un plan de alunecare,

[1] A. I. Anselm, op. cit., p. 181.
[2] P. Kireev, op. cit., p. 139.
[3] Ch. Kittel, „Vvedenie v fiziku tverdogo tela", Moskva, 1957, p. 426.
[4] J. Frenkel, *Z. Physik*, 37, 572 (1926).
[5] J. P. Suchet, „Chimie Physique des Semiconducteurs", Paris, 1962, p. 27.
[6] G. I. Taylor, *Proc. Roy, Soc. London*, A 145, 362 (1934); E Orovan, *Z. Physik*, 89, 634 (1934).
[7] Ch. Kittel, op. cit., p. 429.

dislocația avînd posibilitatea să se propage cu ușurință în acest plan. Această posibilitate de deplasare relativ ușoară a dislocației este responsabilă de valorile reduse ale tensiunii critice de forfecare înainte semnalate.

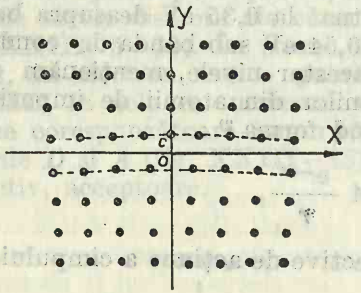


Fig. XXIII— 15. — Reprezentarea schematică plană a unei dislocații liniare.

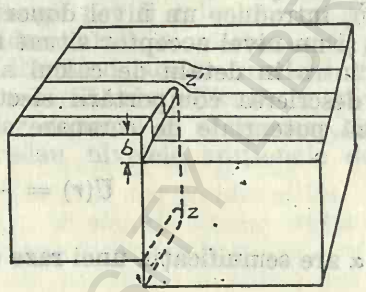


Fig. XXIII—16. — Reprezentarea schematică a unei dislocații elicoidale.

Dislocația elicoidală poate fi considerată ca provenind dintr-un cristal perfect, asupra căruia s-au operat următoarele modificări[1] (fig. XXIII—16):

— secționarea cristalului pînă la o anumită adîncime;

— deplasarea unei porțiuni din cristalul secționat față de cealaltă, astfel încît treapta apărută la suprafață să aibă lungimea egală cu perioada rețelei;

— reunirea celor două fragmente tăiate ale cristalului.

Linia dislocației elicoidale astfel apărute este reprezentată de dreapta *ZZ'*. Planele cristaline corespunzătoare cristalului perfect se deformează, devenind suprafețe elicoidale caracterizate de următoarea ecuație în coordonate polare:

$$z = \frac{b\vartheta}{2\pi}, \qquad \text{(XXIII, 6—1)}$$

în care z reprezintă deplasarea unui atom față de poziția normală. Deplasarea crește cu cantitatea b pentru variația unghiului ϑ egală cu 2π.

Porțiunea de rețea din jurul liniei dislocației reprezintă un domeniu de deformare maximă și poartă numele de *nucleu al dislocației*.

Vectorul Bürgers. Din punct de vedere cantitativ, o dislocație se caracterizează prin vectorul Bürgers a cărui mărime și direcție redau, respectiv, tăria și orientarea acestei imperfecțiuni de rețea. Pentru definirea vectorului Bürgers, să ne imaginăm un ciclu ce include un număr de atomi în cristalul real deformat[2]. Aceasta reprezintă o linie frîntă care pornește dintr-un atom, reunește un număr de atomi și revine la același atom. Un asemenea ciclu poartă numele de *contur Bürgers*. În cazul cînd conturul Bürgers în cristalul real a inclus una sau mai multe linii de dislocație, imitarea acestuia în cristalul perfect conduce la o linie

[1] Ch. Wert, R. M. Thomson, op. cit., p. 132.

[2] F. C. Frank, în „Himia tverdogo sostoiania", pod redacției V. Garnera, Moskva, 1961, p. 11.

frîntă care nu se închide. Vectorul necesar pentru a închide conturul poartă numele de *vector Bürgers*. Cum vectorul Bürgers unește două noduri reticulare, urmează că acesta este un vector al rețelei directe.

Dacă mai multe linii de dislocație se reunesc într-una singură, vectorul Bürgers al dislocației rezultate este egal cu suma vectorilor Bürgers ai dislocațiilor reunite. Vectorul Bürgers al dislocației elicoidale descrisă mai înainte are valoarea egală cu deplasarea b (relația (XXIII, 6—1)).

Energia dislocațiilor [1]. Să considerăm o pătură cilindrică dintr-un cristal ce conține o dislocație elicoidală (fig. XXIII—17), astfel încît

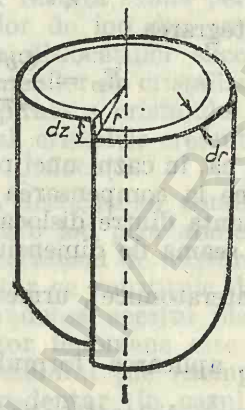


Fig. XXIII—17. — Schiță pentru calculul energiei dislocației elicoidale.

linia dislocației să coincidă cu axa cilindrului. Energia dislocației, E_D, reprezintă lucrul forței aplicate pe suprafața secțiunii, într-un cristal perfect necesar pentru deplasarea părților secționate la distanța b una față de cealaltă. Dacă se notează cu F forța mijlocie pe unitatea de suprafață a secțiunii și cu dA elementul de suprafață al secțiunii, atunci

$$E_D = \int_A F \cdot b \, dA. \qquad \text{(XXIII, 6—2)}$$

Pătura cilindrică poate fi desfășurată sub forma unei plăci paralelipipedice. În asemenea condiții, problema evaluării energiei dislocației se reduce la problema evaluării energiei de deformare prin forfecare a plăcii. Notînd cu σ forța de forfecare pe unitatea de suprafață, legea lui Hooke ia forma:

$$\sigma = \frac{Gb}{2\pi r}, \qquad \text{(XXIII 6—3)}$$

în care G reprezintă modulul de forfecare. Considerînd că forța mijlocie F este egală cu jumătatea tensiunii de forfecare, rezultă:

$$F = \frac{Gb}{4\pi r}.$$

[1] Ch. A. Wert, R. M. Thomson, op. cit., p. 136.

Introducînd acest rezultat în relaţia (XXIII, 6—2), se obţine:

$$E_D = \int_A \frac{Gb^2}{4\pi r}\, dA. \qquad \text{(XXIII, 6—4)}$$

Ţinînd seama că $dA = dz\, dr$, pentru o dislocaţie elicoidală avînd lungimea liniei egală cu l, relaţia (XXIII, 6—4) conduce la:

$$E_D = \int_{r_0}^{r_1}\int_0^l \frac{Gb^2}{4\pi r}\, dz\, dr \qquad \text{(XXIII, 6—5)}$$

sau, operînd integrarea:

$$E_D = \frac{Gb^2 l}{4\pi} \ln \frac{r_1}{r_0}. \qquad \text{(XXIII, 6—6)}$$

Avînd în vedere că, în cazul unei repartizări haotice a dislocaţiilor, interacţia lor conduce la compensarea deformărilor elastice pentru distanţe ce depăşesc distanţa dintre dislocaţii (aproximativ 10^4 distanţe interatomice), şi ţinînd seama de dimensiunile finite ale atomilor ($r_0 \simeq$ una sau două distanţe interatomice), urmează că $\frac{r_1}{r_0} \simeq 5 \cdot 10^3$. Pentru $b \simeq 2{,}5$Å şi $G \simeq 10^{11} \frac{N}{m^2}$, aplicarea formulei (XXIII, 6—6) conduce la $E_D \simeq$ $\simeq 4 \cdot 10^{-9}$J, pentru o dislocaţie elicoidală avînd lungimea de 1 m. Valorile energiei dislocaţiilor calculate cu ajutorul formulei (XXIII, 6—6), pentru lungimi egale cu o distanţă interatomică de-a lungul liniei de dislocaţie, variază între 3 şi 10 eV.

Calculul energiei dislocaţiilor liniare conduce la valori de acelaşi ordin de mărime.

Densitatea dislocaţiilor se defineşte ca fiind numărul liniilor de dislocaţie ce intersectează unitatea de suprafaţă în interiorul cristalului [1]. Pentru determinarea densităţii dislocaţiilor se utilizează datele referitoare la energia acumulată de către corpurile solide prin prelucrarea lor la rece. Efectele termice maxime care se înregistrează în urma deformării unor cristale metalice, prin prelucrarea lor la rece, au valori situate în jurul unei calorii pe gram. Valoarea corespunzătoare a energiei acumulate pe unitatea de volum este 10^8 erg/cm^3. Ţinînd seama de rezultatele prezentate privind energia dislocaţiilor care conduc la valoarea de 10^{-4} erg/cm, urmează că densitatea dislocaţiilor în reţelele metalice, deformate prin prelucrarea la rece, are valori apropiate de 10^{12} cm^{-2}. În afară de metoda calorimetrică, pentru determinarea energiei acumulate prin prelucrarea la rece se pot utiliza metode bazate pe măsurarea lărgimii liniilor de difracţie a razelor X [2], a magnetizării de saturaţie [3] şi a variaţiei rezistenţei electrice care se înregistrează în urma deformării metalelor [4]. Toate aceste metode

---

[1] Ch. Kittel, op. cit., p. 433.
[2] L. B. Averbach, B. E. Warren, *J. Appl. Phys.*, **20**, 1066 (1949); **21**, 595 (1950).
[3] W. F. Brown, *Phys. Rev.*, **60**, 139 (1941).
[4] D. L. Dexter, *Phys. Rev.*, **86**, 770 (1952).

conduc la valori ale densității dislocațiilor care concordă cu cele obținute pe baza măsurătorilor calorimetrice. Densitatea dislocațiilor poate fi de asemenea evaluată cu ajutorul datelor oferite de microscopia electronică. Aplicarea acestei metode a condus la valoarea $2 \cdot 10^6$ cm^2 pentru densitatea dislocațiilor în cristalele organice crescute din soluții ușor suprasaturate.

Influența dislocațiilor asupra vitezei de creștere a cristalelor. Cercetările experimentale privind cinetica fenomenelor de creștere a cristalelor au arătat că formarea acestora prin condensarea vaporilor, pentru valori relativ reduse ale suprasaturării (raportul dintre presiunea vaporilor și presiunea de echilibru) are loc cu viteze mult mai mari decît cele calculate, în ipoteza că în urma acestui proces ar rezulta solide perfecte [1]. Pentru exemplificare, citățm creșterea cristalelor de iod din vapori. Explicația acestui fenomen o constituie existența dislocațiilor elicoidale ale căror trepte înlătură necesitatea formării germenilor de cristalizare pentru noua suprafață, determinînd o creștere în spirală a cristalului. Pe baza celor arătate, se poate conchide că, în general, cristalele crescute la valori mici ale suprasaturării trebuie să conțină dislocații.

Mobilitatea dislocațiilor. Mișcarea dislocațiilor condiționează deformarea plastică a cristalelor. Aceasta are loc prin alunecare (în modul arătat) și prin „cățărare". Al doilea mecanism de mișcare a dislocațiilor constă în deplasarea planului excedentar ce constituie dislocația liniară către exteriorul cristalului, sau pătrunderea acestui plan în interiorul cristalului. Mecanismul intim al acestor fenomene este condiționat de adăugarea atomilor din interiorul cristalului (de exemplu, a atomilor interstițiali) la marginea planului excedentar (în cazul migrării către exterior), sau anihilarea vacanțelor de lîngă marginea inferioară a planului superficial (în cazul migrării către interior) [2].

Interacțiile dislocațiilor cu imperfecțiunile rețelelor cristaline [3]. Dislocațiile pot să interacționeze atît cu defectele punctuale, cît și unele cu altele. În regiunile din jurul nucleului dislocației care prezintă extensiuni ale distanțelor interatomice în raport cu valorile corespunzătoare cristalelor perfecte, se pot introduce atomi interstițiali atît ai rețelei proprii, cît și ai impurităților. Concentrările de atomi ai impurităților din apropierea dislocațiilor denumite *atmosfere Cottrell* se deplasează odată cu acestea în urma deformărilor suferite de cristale. Dislocațiile elicoidale nu pot să interacționeze cu atomii interstițiali, dar pot interacționa cu vacanțele. Această interacție este condiționată de faptul că prezența vacanțelor micșorează tensiunile de contracție existente în nucleele dislocațiilor elicoidale. Interacția impurităților cu dislocațiile poate să conducă la reducerea mobilității acestora, conferind cristalelor în acest mod o rezistență crescută la deformarea plastică. Rezistența mult mai mare a oțelurilor la deformarea plastică față de fierul pur se poate atribui interacției dislocațiilor cu atomii de mangan, crom, wolfram, molibden sau vanadiu. Creșterea numărului dislocațiilor în urma deformării plastice a cristalelor, are drept consecință creșterea interacției dintre acestea. Interacția puternică determină creșterea valorilor tensiunilor de defor-

[1] Ch. Kittel, op. cit., p. 445.
[2] Ch. A. Wert, R. M. Thomson, op. cit., p. 140.
[3] A. N. Murin, „Himia nesoverșennîh ionnîh kristallov", Leningrad, 1975, p. 91.

mare. În cazul metalelor, modificarea stării acestora prin deformări plastice (laminări, presări etc.) cu scopul de a conferi acestor materiale anumite însuşiri mecanice, poartă numele de *ecruisaj*.

Ca şi imperfecţiunile punctuale, dislocaţiile introduc nivele adiţionale în banda interzisă. Astfel, în monocristalele de germaniu, nivelul adiţional situat la 0,2 eV sub banda de conducţie este datorat dislocaţiilor [1].

7. SUPRAFAŢA CA IMPERFECŢIUNE DE REŢEA. STĂRI SUPERFICIALE

Prin natura sa, suprafaţa reprezintă o întrerupere a periodicităţii tridimensionale a cristalelor şi, ca atare, o imperfecţiune de reţea [2]. Apariţia suprafeţei are drept consecinţă modificarea cifrei de coordinaţie a corpusculelor din stratul superficial [2] şi, o dată cu aceasta, o asimetrie a interacţiilor la care sînt supuse aceste corpuscule. Această asimetrie conferă suprafeţei însuşiri de nesaturare ce se manifestă în fenomenele de adsorbţie, precum şi în diferite reacţii superficiale. Pe de altă parte, examinarea unei suprafeţe netede în aparenţă, cu ajutorul microscopului optic, permite punerea în evidenţă a unor importante neomogenităţi constînd în rearanjări ale planelor atomice sub formă de trepte liniare, trepte în zig-zag şi terase [3,4]. Apariţia acestor imperfecţiuni se datoreşte emergenţei liniilor de dislocaţie la suprafaţă şi creşterii unor noi plane atomice în jurul punctelor de emergenţă. Utilizarea microscopiei electronice permite evidenţierea unor imperfecţiuni în structura treptelor şi teraselor şi, ca atare, a eterogenităţii suprafeţei, datorită poziţiei diferite a corpusculelor superficiale. Este de aşteptat ca particulele ce se găsesc în planele atomice, avînd cifra de coordinaţie maximă, să prezinte o reactivitate mai redusă în raport cu particulele ce se găsesc pe muchiile treptelor, cu cifră de coordinaţie mai mică, şi ca atare, mai nesaturate valenţial. Diferenţa de reactivitate între atomii ce se găsesc pe muchiile cristalelor şi cei de pe feţe poate fi pusă în evidenţă şi cu ajutorul unor experienţe simple. Introducînd un cristal de sulfat de cupru pentahidrat într-o soluţie alcoolică de hidrogen sulfurat, precipitatul negru de sulfură de cupru se formează mai întîi pe muchii şi apoi pe feţe. Un fenomen similar se observă şi la introducerea unui cristal de ferocianură de potasiu într-o soluţie de clorură ferică [5].

Să ne ocupăm în continuare de cristale limitate de suprafeţe ideale de-a lungul cărora potenţialul se menţine strict periodic [6], în care singura imperfecţiune constă în întreruperea periodicităţii tridimensionale a cristalului. Se pune în continuare problema : ce modificări introduce suprafaţa ideală ca imperfecţiune de reţea în spectrul energetic al cristalului ?.

---

[1] Suzana Gîdea, M. Protopopescu, D. Drimer, „Metalurgia fizică a semiconductorilor", Bucureşti, 1963, p. 68.

[2] V. F. Kiselev, „Poverhnostnîie iavlenia v dielektrikah i poluprovodnikah", Moskva, 1970, p. 78.

[3] G. A. Somorjai, „Principles of Surface Chemistry", New Jersey, 1972, p. 1.

[4] Jacques Oudar, „Physics and Chemistry of Surfaces", London, 1975, p. 5.

[5] G. M. Pancenkov, V. P. Lebedev, op. cit., p. 380.

[6] A. T. Volkenstein, „Fiziko-himia poverhnosti poluprovodnikov", Moskva, 1973, p. 43—45.

La rezolvarea acestei probleme au contribuit Tamm [1], Rîjanov [2], Schockley [3], Goodwin [4], Artmann [5], Koutecky [6] şi Grimley [7]. În cele ce urmează, vom prezenta schiţa unui tratament cuanto-mecanic al suprafeţei după Grimley [7,8]. Într-o primă etapă, vom aproxima cristalul cu un lanţ unidimensional format din $N + 1 \simeq N$ atomi. Ambele capete ale lanţului reprezintă evident „suprafeţe" libere. Să numerotăm atomii din lanţ cu numerele 0, 1, 2, 3,..., N. Fie $\varphi_m(r)$, orbitala atomică asociată atomului m şi $\psi(r)$, funcţia de undă LCAO [9] a unui electron din lanţul unidimensional. Evident,

$$\psi(r) = \sum c_m \varphi_m(r). \qquad \text{(XXIII, 7—1)}$$

Funcţia de undă $\psi(r)$ satisface ecuaţia:

$$H\psi(r) = E\psi(r), \qquad \text{(XXIII, 7—2)}$$

în care H reprezintă hamiltonianul monoelectronic efectiv al lanţului de atomi. Aplicînd procedeul variaţional de minimizare a energiei [10] în ecuaţia (XXIII, 7—2) cu funcţia de undă (XXIII, 7—1), se obţine:

$$(E - H_{mm})\, c_m = \sum_{n \neq m} H_{mn} c_n, \qquad \text{(XXIII, 7—3)}$$

în care:

$$H_{mn} = \int \varphi_m^*(r)\, H\, \varphi_n(r) \mathrm{d}\tau, \qquad \text{(XXIII, 7—4)}$$

H_{mn} reprezentînd integrala de schimb (rezonanţă) între atomii m şi n, iar H_{mm} integrala culombiană corespunzătoare. Pentru desfăşurarea ulterioară a calculelor se aplică aproximaţia legăturii puternice, ce constă în considerarea numai a integralelor de schimb $H_{m,m\pm1}$ şi neglijarea integralelor de acoperire de forma $\int \varphi_m^* \varphi_n \, \mathrm{d}\tau$. Să introducem în continuare notaţiile:

$$\left.\begin{aligned} H_{mm} &= \alpha \\ H_{00} &= \alpha' \\ H_{m,m\pm1} &= \beta \end{aligned}\right\}, \qquad \text{(XXIII, 7—5)}$$

---

[1] I. Tamm, *Sow. Phys.*, 1, 733 (1932); *Z. Physik*, 76, 849 (1932); 3, 34 (1933).
[2] S. Rîjanov, *Z. Physik*, 89, 806 (1934).
[3] W. Schockley, *Phys. Rev.*, 56, 317 (1939).
[4] E. T. Goodwin, *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, 35, 221 (1939).
[5] K. Artmann, *Z. Physik*, 131, 224 (1952).
[6] J. Koutecky, *Phys. Rev.*, 108, 13 (1957); *Adv. Chem. Phys.*, 9, 85 (1965); *J. Phys. Chem. Solids*, 14, 233 (1960).
[7] T. B. Grimley, *J. Phys. Chem. Solids*, 14, 227 (1960); *Adv. Catalysis*, 12, 1 (1960).
[8] A. Clark, „The Theory of Adsorbtion and Catalysis", New York, London, 1970, p. 180.
[9] Vol. I, 1, p. 420.
[10] Vol. I, 1, p. 322.

prin care se ţine seama de poziţia particulară a atomului superficial $m = 0$. Ecuaţia (XXIII, 7—4) cu notaţiile (XXIII, 7—5) se retranscrie după cum urmează:

$$(E - \alpha)c_m = \beta(c_{m+1} + c_{m-1}), \text{ pentru } m \neq 0 \quad \text{(XXIII, 7—6)}$$

şi

$$(E - \alpha')c_0 = \beta c_1, \qquad \text{pentru } m = 0. \quad \text{(XXIII, 7—7)}$$

Ecuaţia (XXIII, 7—7) are caracterul unei condiţii limită pentru atomul cu $m = 0$. În scopul stabilirii unei condiţii limită pentru celălalt capăt al lanţului, vom ţine seama că numărul N, avînd o valoare suficient de mare, nu influenţează condiţia (XXIII, 7—7). Presupunînd $c_N = 0$, problema se reduce la stabilirea structurii electronice a unui lanţ unidimensional cu un singur capăt liber (pentru care $m = 0$). În asemenea condiţii, expresia

$$c_m = \sin(N - m)\vartheta, \qquad \text{(XXIII, 7—8)}$$

cu

$$m = 0,\ 1,\ 2,\ \ldots,\ N,$$

satisface condiţia limită pentru $m = N$. Prin substituţie, se poate verifica uşor că relaţia (XXIII, 7—8) satisface ecuaţia (XXIII, 7—6), dacă:

$$E = \alpha + 2\beta \cos \vartheta \qquad \text{(XXIII, 7—9)}$$

şi condiţia limită (XXIII, 7—7) pentru $m = 0$, dacă ϑ reprezintă una din cele N rădăcini ale ecuaţiei:

$$z + \cos \vartheta + \sin \vartheta \operatorname{ctg} N\vartheta = 0, \qquad \text{(XXIII, 7—10)}$$

în care

$$z = \frac{\alpha - \alpha'}{\beta}. \qquad \text{(XXIII, 7—11)}$$

Ecuaţia (XXIII, 7—10) admite cel puţin $N - 1$ rădăcini reale. Funcţiile de undă corespunzătoare, ţinînd seama de expresia (XXIII, 7—8), sînt periodice. Introducînd notaţia:

$$E' = \frac{E - \alpha}{2\beta} \qquad \text{(XXIII, 7—12)}$$

şi ţinînd seama de relaţia (XXIII,7—9), urmează că nivelele de energie au astfel de valori încît:

$$-1 < E' < 1.$$

Această inegalitate definește o bandă de nivele apropiate, avînd lărgimea egală cu $4|\beta|$, corespunzătoare unor stări delocalizate. Dacă:

$$|z| < 1 + \frac{1}{N} \simeq 1,$$

rădăcina a N-a a ecuației (XXIII, 7—10) este de asemenea reală și starea corespunzătoare este cuprinsă de asemenea în banda de lărgime $4|\beta|$. Pentru

$$|z| > 1 + \frac{1}{N} \simeq 1,$$

a N-a rădăcină are forma $\vartheta = i\xi$ sau $\vartheta = \pi + i\xi$, în care ξ reprezintă o cantitate reală și pozitivă. Funcțiile de undă corespunzătoare descriu stări localizate, asociate capătului liber al lanțului ($m = 0$) și tind să se anuleze pe măsura creșterii distanței față de acesta. Energiile asociate acestor stări se găsesc în afara benzii de lărgime $4|\beta|$. Pentru $\vartheta = i\xi$, energia E' este pozitivă și starea corespunzătoare se definește ca o stare $\mathscr{P}$. În cazul cînd $\vartheta = \pi + i\xi$, energia E' este negativă și starea corespunzătoare se definește ca o stare $\mathscr{N}$. Pe baza ecuației (XXIII, 7—10) și ținînd seama de egalitățile:

$$\cos\vartheta = \frac{e^{i\vartheta} + e^{-i\vartheta}}{2} = \frac{e^{\xi} + e^{-\xi}}{2} = \cos h\xi,$$

urmează că o stare $\mathscr{P}$ poate să existe dacă:

$$-z = \cos h\xi + \sin h\xi \operatorname{ctg} h\, N\xi. \qquad \text{(XXIII, 7—13)}$$

Pentru valori foarte mari ale numărului N, din relația (XXIII, 7—13) rezultă:

$$-z = e^{\xi} \qquad (\xi > 0).$$

În asemenea condiții, o stare $\mathscr{P}$ poate să existe dacă $z < -1$, coeficientul c_m și energia E fiind date de expresiile:

$$c_m = c_0 e^{-m\xi}, \qquad \text{(XXIII, 7—14)}$$

$$E = \alpha + 2\beta \cos h\xi. \qquad \text{(XXIII, 7—15)}$$

La fel, se arată că o stare $\mathscr{N}$, pentru valori mari ale numărului $\mathscr{N}$, poate exista dacă $z > 1$. Pentru starea $\mathscr{N}$,

$$c_m = c_0(-1)^{-m} e^{-m\xi} \qquad \text{(XXIII, 7—16)}$$

și

$$E = \alpha - 2\beta \cos h\xi. \qquad \text{(XXIII, 7—17)}$$

În concluzie, pentru $z = 0$, lanțul unidimensional considerat are N stări nelocalizate, cuprinse într-o bandă de lărgime $4|\beta|$. Pe măsură ce mărimea z scade în intervalul $0 - (-1)$, energia celor N stări descrește, iar la $z = -1$ sub bandă se separă o stare $\mathscr{P}$. Energia acestei stări scade în continuare cu scăderea lui z. Pentru $z = -\infty$, funcția de undă a stării $\mathscr{P}$ degenerează în orbitala atomică $\varphi_0(r)$ cu centrul în atomul marginal $m = 0$, funcțiile de undă ale celor $N - 1$ stări nelocalizate pe acest atom fiind nule. În mod analog, pentru valorile crescătoare ale mărimii z cuprinse în intervalul $0 - 1$, energia celor N stări cuprinse în bandă crește, la $z = 1$ se separă deasupra benzii o stare $\mathscr{N}$, iar la $z = \infty$, starea $\mathscr{N}$ este din nou descrisă de orbitala $\varphi_0(r)$, amplitudinile restului de $N - 1$ stări fiind nule.

Rezultatele obținute pot fi generalizate în cazul cristalelor tridimensionale. Pentru cristalele cubice, în locul numărului m se introduc trei numere (m_1, m_2, m_3) care variază de la 0 la N. Starea unei suprafețe libere (plan atomic superficial) poate fi redată punînd $m_1 = 0$ și $\alpha = \alpha'$, pentru toți atomii pe care-i conține. Coeficienții funcțiilor de undă $c_{m_1 m_2 m_3}$ se exprimă cu ajutorul expresiei:

$$c_{m_1 m_2 m_3} = \sin(N - m_1)\vartheta_1 \sin m_2\vartheta_2 \sin m_3\vartheta_3,$$

în care

$$\vartheta_2 = \frac{k_2\pi}{N}, \quad k_2 = 1, 2, \ldots, N,$$

$$\vartheta_3 = \frac{k_3\pi}{N}, \quad k_3 = 1, 2, \ldots, N,$$

iar ϑ_1 este una din cele N rădăcini ale ecuației (XXIII, 7—10). Corespunzător, valorile energiei E sînt date de relația:

$$E = \alpha + 2\beta(\cos\vartheta_1 + \cos\vartheta_2 + \cos\vartheta_3).$$

Rezultatele sînt în principiu similare cu cele obținute în cazul lanțului unidimensional de atomi. Singura diferență constă în faptul că, pentru $|z| > 1$, în locul unei stări discrete, se separă acum o bandă ce conține N^2 stări superficiale de lărgime $8|\beta|$, situate în afara benzii normale. Pentru $|z| \to \infty$, amplitudinile funcțiilor de undă ale stărilor cristalului au la suprafață valori foarte mici. Stările electronice cuprinse în banda superficială poartă numele de *stări Tamm*. Electronii zonei superficiale se pot deplasa liber pe suprafața cristalului, dar nu pot pătrunde în volum. Existența stărilor electronice în zonele superficiale conduce la încărcarea electrică a suprafeței în raport cu volumul, precum și la conductibilitate electrică superficială. Evident, cele afirmate referitor la stările electronice superficiale pot fi transpuse la stările superficiale ale găurilor.

Schockley [1] a analizat modificarea stării electronilor la comasarea atomilor într-un cristal unidimensional limitat la ambele capete. Pe măsură ce perioada rețelei a scade, nivelele atomice generează zone energetice

[1] W. Schockley, op. cit.

care, ulterior, se pot acoperi. Micşorarea în continuare a distanţei a conduce din nou la separarea unor porţiuni interzise ce conţin cîte un nivel discret pentru fiecare zonă. Acestor nivele discrete le corespund funcţii de undă cu amplitudine descrescătoare în interiorul cristalului. Stările descrise de aceste funcţii de undă poartă numele de *stări superficiale Schockley*. Spre deosebire de stările Tamm ce provin din întreruperea periodicităţii tridimensionale a cristalului, stările Schockley rezultă în urma comasării materiei la distanţele interatomice mici ce se realizează în reţelele cristaline.

8. EXCITONI ŞI POLARONI

Studiul însuşirilor optice şi electrice ale solidelor izolatoare şi semiconductoare pure, a permis punerea în evidenţă a unor nivele adiţionale, situate în porţiunea interzisă dintre banda de valenţă şi banda de conducţie. Aceste nivele adiţionale au fost atribuite unor imperfecţiuni ale cristalelor, denumite *polaroni* şi *excitoni* [1].

Excitoni. Dacă un atom dintr-un cristal primeşte o cantitate de energie superioară porţiunii interzise dintre banda normală şi banda de conducţie, are loc promovarea unui electron în banda de conducţie, iar în banda normală apare o gaură. Atît electronul cît şi gaura, care se găsesc în zone parţial ocupate, pot să contribuie la transportul curentului electric. Sub acţiunea unei cantităţi de energie inferioare porţiunii interzise, electronul poate fi promovat într-o stare excitată, a cărei energie se găseşte în această porţiune. Perechea electron în stare excitată — gaură astfel apărută poartă numele de *exciton*. Excitaţia se propagă prin dezexcitări şi excitări succesive ale atomilor vecini, astfel încît excitonul se comportă ca o cuasiparticulă ce se poate deplasa prin reţea. Subliniem că este vorba de deplasarea stării excitate, şi nu a atomilor excitaţi. Prin poziţia lor în banda interzisă, nivelele excitonice sînt asemănătoare nivelelor adiţionale datorite impurităţilor. Spre deosebire de nivelele adiţionale datorite impurităţilor ce corespund la stări localizate, nivelele excitonice redau stări delocalizate ale excitaţiilor care se pot propaga cu uşurinţă prin cristal, sub forma unor unde excitonice. Întrucît în stare excitată electronul rămîne legat în cîmpul atomului din care a fost promovat, excitonul nu contribuie la transportul curentului electric.

Se cunosc două tipuri limită de excitoni şi anume, excitoni tip Mott-Wannier [2] sau excitoni slab legaţi, în care distanţa electron-gaură are valori relativ mari în comparaţie cu constanta reţelei, şi excitoni Frenkel [3] sau excitoni puternic legaţi, în care electronul şi gaura se găsesc practic pe acelaşi atom. Prima categorie de excitoni se întîlneşte în corpurile semiconductoare iar a doua, în corpurile dielectrice cum sînt halogenurile alcaline. În cristalele acestui tip de compuşi, anionii, avînd nivelele de excitaţie cu energii inferioare celor corespunzătoare cationilor, pot deplasa electronii lor către cationii adiacenţi, realizîndu-se în acest mod

---

[1] Existenţa nivelelor adiţionale justifică considerarea excitonilor şi polaronilor ca imperfecţiuni de reţea.

[2] G. H. WANNIER, *Phys. Rev.*, 52, 191 (1937).
N. F. MOTT, *Trans. Faraday Soc.*, 34, 500 (1938).

[3] J. FRENKEL, *Phys. Rev.*, 37, 17, 1276 (1931).

două corpuscule nodale cuasineutre. Excitonul, în acest caz, poate fi considerat ca un anion excitat şi, ca atare, localizat pe atomul de halogen.

Să schiţăm în continuare modul de descriere cuantomecanică a excitonilor slab legaţi [1]. Calculele vor fi desfăşurate ţinînd seama de faptul că atît electronul excitat, cît şi gaura, se deplasează suficient de repede pentru ca în operatorul interacţiei culombiene să nu figureze energia de polarizare a cristalului datorită deplasării ionilor. În asemenea condiţii, ecuaţia lui Schrödinger corespunzătoare interacţiei dintre electron şi gaură, poate fi scrisă după cum urmează:

$$-\frac{\hbar^2}{2m_n}\Delta_n - \frac{\hbar^2}{2m_p}\Delta_p - \frac{e^2}{\varepsilon|r_n - r_p|}\psi(r_n, r_p) = \varepsilon^{ex}\psi(r_n, r_p), \quad \text{(XXIII, 8—1)}$$

în care r_n şi r_p reprezintă vectorii de poziţie ai electronului şi găurii, m_n şi m_p masele efective ale electronului şi găurii, Δ_n şi Δ_p operatorii lui Laplace referitori la coordonatele electronului şi găurii, ε constanta dielectrică a cristalului, ε^{ex} energia excitonului, $\psi(r_n, r_p)$ funcţia de undă a excitonului, iar e sarcina electronului.

Fie R vectorul de poziţie corespunzător centrului de masă al sistemului electron-gaură, iar ρ vectorul poziţiei relative a electronului în raport cu gaura:

$$R = \frac{m_n r_n + m_p r_p}{m_n + m_p}, \quad \text{(XXIII, 8—2)}$$

$$\rho = r_n - r_p. \quad \text{(XXIII, 8—3)}$$

Ţinînd seama de expresiile (XXIII, 8—2) şi (XXIII, 8—3), introducînd notaţiile:

$$M = m_n + m_p,$$

$$\mu = \frac{m_n m_p}{m_n + m_p}$$

şi considerînd proiecţiile vectorilor r_n, r_p, R şi ρ pe axa OX, notate cu aceleaşi litere dar neîngroşate, rezultă:

$$\frac{\partial\psi}{\partial r_n} = \frac{\partial\psi}{\partial R}\frac{\partial R}{\partial r_n} + \frac{\partial\psi}{\partial\rho}\frac{\partial\rho}{\partial r_n} = \frac{m_n}{M}\frac{\partial\psi}{\partial R} + \frac{\partial\psi}{\partial\rho}$$

şi

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial r_n^2} = \left(\frac{m_n}{M}\frac{\partial^2\psi}{\partial R^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial\rho\partial R}\right)\frac{m_n}{M} + \left(\frac{m_n}{M}\frac{\partial^2\psi}{\partial R\partial\rho} + \frac{\partial^2\psi}{\partial\rho^2}\right) =$$

$$= \left(\frac{m_n}{M}\right)^2\frac{\partial^2\psi}{\partial R^2} + 2\frac{m_n}{M}\frac{\partial^2\psi}{\partial\rho\,\partial R} + \frac{\partial^2\psi}{\partial\rho^2}. \quad \text{(XXIII, 8—4)}$$

[1] A. I. ANSELM, op. cit., p. 184.

În mod asemănător, se obține:

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial r_p^2} = \left(\frac{m_p}{M}\right)^2 \frac{\partial^2\psi}{\partial R^2} - 2\,\frac{m_p}{M}\,\frac{\partial^2\psi}{\partial\rho\,\partial R} + \frac{\partial^2\psi}{\partial\rho^2}, \quad \text{(XXIII, 8—5)}$$

astfel încît

$$\frac{1}{m_n}\frac{\partial^2\psi}{\partial r_n^2} + \frac{1}{m_p}\frac{\partial^2\psi}{\partial r_p^2} = \frac{1}{M}\frac{\partial^2\psi}{\partial R^2} + \frac{1}{\mu}\frac{\partial^2\psi}{\partial\rho^2}. \quad \text{(XXIII, 8—6)}$$

Introducînd aceste rezultate în ecuația (XXIII, 8—1), aceasta se retranscrie în forma:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2M}\Delta_R - \frac{\hbar^2}{2\mu}\Delta_\rho - \frac{e^2}{\varepsilon\rho}\right]\psi(\boldsymbol{R},\rho) = \varepsilon^{ex}\psi(\boldsymbol{R},\rho). \quad \text{(XXIII, 8—7)}$$

Pentru rezolvarea acestei ecuații prin metoda separării variabilelor, să punem funcția de undă $\psi(\boldsymbol{R},\rho)$ sub forma:

$$\psi(\boldsymbol{R},\rho) = \chi(\boldsymbol{R})\varphi(\rho). \quad \text{(XXIII, 8—8)}$$

Introducînd această expresie în ecuația ((XXIII, 8—7) și împărțind rezultatul cu $\chi(\boldsymbol{R})\ \varphi(\rho)$, se obține:

$$-\frac{\hbar^2}{2M}\frac{1}{\chi(\boldsymbol{R})}\Delta_R\chi(\boldsymbol{R}) -$$

$$-\frac{1}{\varphi(\rho)}\left[\frac{\hbar^2}{2\mu}\Delta_\rho\varphi(\rho) + \frac{e^2}{\varepsilon\rho}\varphi(\rho)\right] = \varepsilon^{ex}. \quad \text{(XXIII, 8—9)}$$

Ecuația (XXIII, 8—9) se separă cu ușurință în alte două ecuații referitoare fiecare la cîte una din variabilele $\boldsymbol{R}$ și ρ, după cum urmează:

$$-\frac{\hbar^2}{2M}\Delta_R\chi(\boldsymbol{R}) = W\chi(\boldsymbol{R}), \quad \text{(XXIII, 8—10)}$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\Delta_\rho - \frac{e^2}{\varepsilon\rho}\right]\varphi(\rho) = \varepsilon_i\ \varphi(\rho). \quad \text{(XXIII, 8—11)}$$

Evident,

$$W + \varepsilon_i = \varepsilon^{ex}. \quad \text{(XXIII, 8—12)}$$

Ecuația (XXIII, 8—10) se referă la deplasarea de translație a excitonului cu masa M și energia W, tratat cu o particulă neutră liberă. Soluția acestei ecuații este cunoscută și are forma[1]:

$$\chi = Ae^{i\frac{\sqrt{2MW}}{\hbar}\boldsymbol{R}}. \quad \text{(XXIII, 8—13)}$$

[1] Vol. I, 1, p. 282.

BCU CLUJ / BIBLIOTECA UNIVERSITY LIBRARY

Ecuaţia de undă corespunzătoare mişcării în cîmp central descrie comportarea excitonului a cărui energie ε_i este cuantificată potrivit formulei:

$$\varepsilon_i = -\frac{me^4}{2\hbar^2 n^2}\frac{\mu}{m}\frac{1}{\varepsilon^2} = -\frac{13{,}5}{n^2}\left(\frac{\mu}{m}\right)\frac{1}{\varepsilon^2} \text{ eV}, \quad \text{(XXIII, 8—14)}$$

m fiind masa electronului în vid. Corespunzător, raza excitonului în stare fundamentală, r_e, va fi redată de expresia:

$$r_e = \frac{\hbar^2}{me^2}\left(\frac{m}{\mu}\right)\varepsilon = 0{,}53\left(\frac{m}{\mu}\right)\varepsilon \text{ Å}. \quad \text{(XXIII, 8—15)}$$

În ce priveşte excitonii puternic legaţi, tratarea lor cuanto-mecanică poate fi realizată cu ajutorul aproximaţiei legăturii puternice [1]. Calculele efectuate duc la concluzia că stările excitonice se grupează în zone energetice analoage cu zonele electronice. În cazul cristalelor cubice simple, de exemplu, valorile proprii ale energiei ε' se grupează într-o zonă de forma:

$$\varepsilon' = -2V_0(\cos ak_x + \cos ak_y + \cos ak_z), \quad \text{(XXIII, 8—16)}$$

în care a reprezintă perioada reţelei, k_x, k_y, k_z, componentele vectorului de undă a excitonului într-un sistem de axe rectangulare, iar:

$$V_0 = \frac{\hbar^2}{2m^*_{ex}a^2}, \quad \text{(XXIII, 8—17)}$$

m^*_{ex} fiind masa efectivă a excitonului.

Polaroni. Să presupunem că un electron liber poate să apară într-un cristal izolator. Sarcina electrică a acestuia determină polarizarea mediului, astfel încît deplasarea electronului este împiedicată, deoarece acesta antrenează în mişcare regiunea polarizată. Interacţia dintre electron şi regiunea polarizată are drept consecinţă apariţia unei gropi de potenţial în care este localizat electronul. Sistemul electron-regiune polarizată poartă numele de *polaron*. Evident, pentru viteze mari de deplasare, se poate considera că electronul se detaşează de regiunea polarizată, fiind promovat în banda de conducţie. Ajungem astfel la concluzia că stărilor polaronice le corespund nivele adiţionale situate în ultima porţiune interzisă sub banda de conducţie. Stările polaronice sînt locale, în sensul că electronul este „reţinut" de către regiunea polarizată, şi delocalizate, în sensul că polaronul în totalitate se poate deplasa prin reţea. O analiză cuanto-mecanică a stărilor polaronice depăşeşte cadrul prezentei lucrări. Cititorilor interesaţi în această problemă le recomandăm lucrarea lui A.I. Anselm [2].

---

[1] A. I. Anselm, op. cit., p. 186.

[2] A. I. Anselm, op. cit., p. 191.

△ Capitolul XXIV

FENOMENE DE TRANSPORT ÎN MEDII SOLIDE

1. DIFUZIA

Cinetica și mecanismul proceselor chimice la care participă cel puțin un corp solid este legată într-o măsură apreciabilă de fenomenele de difuzie. Dacă se consideră, pentru exemplificare, o reacție între două corpuri solide (cum ar fi formarea unei ferite din Fe_2O_3 și $M_e^{II}O$), este evident că imediat după formarea unei mici cantități de produs la interfața de contact dintre reactanți, continuarea procesului este determinată de difuzia reactanților prin stratul de oxid mixt (ferită). Fenomenele de difuzie intervin cu o pondere importantă și în desfășurarea altor procese la care participă corpurile solide, ca reacțiile în sisteme solid-gaz[1] sau reacțiile catalitice[2].

În cazul difuziei, legile lui Fick, care își păstrează valabilitatea, se utilizează în formele generale[3] :

$$\boldsymbol{j} = -D \operatorname{grad} c, \qquad \text{(XXIV, 1—1)}$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\operatorname{div} \boldsymbol{j} = \operatorname{div} (D \operatorname{grad} c), \qquad \text{(XXIV, 1—2)}$$

unde $\boldsymbol{j}$ reprezintă vectorul densității curentului de masă (numărul de moli ce se transportă în unitatea de timp perpendicular pe o suprafață egală cu unitatea), iar c este concentrația exprimată curent în $mol \cdot cm^{-3}$. Pentru difuzia unidimensională, dacă x este direcția de difuzie, relațiile (XXIV, 1—1) și (XXIV, 1—2) se particularizează după cum urmează :

$$j = -D \frac{\partial c}{\partial x}, \qquad \text{(XXIV, 1—3)}$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x}\left(D \frac{\partial c}{\partial x}\right). \qquad \text{(XXIV, 1—4)}$$

Expresia (XXIV, 1—4) mai poate fi pusă și sub forma :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial D}{\partial x}\frac{\partial c}{\partial x} + D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}. \qquad \text{(XXIV, 1—5)}$$

---

[1] I. G. Murgulescu, E. Segal, D. Fătu, *J. Thermal Analysis*, **1**, 97 (1969).
[2] A. Clark, op. cit., p. 272.
[3] K. Hauffe, op. cit., p. 261.

Vom considera cazul cel mai general, în care coeficientul de difuzie depinde de concentrație, $D = D(c)$, astfel încît:

$$\frac{\partial D}{\partial x} = \frac{\partial D}{\partial c}\frac{\partial c}{\partial x}. \qquad \text{(XXIV, 1—6)}$$

Existența unei dependențe funcționale $D = D(c)$ se datorește interacției dintre componenta ce difuzează și mediul solid de difuzie, interacție care, în cazul gazelor perfecte, a fost neglijată. Ținînd seama de relația (XXIV, 1—6), ecuația (XXIV, 1—5) ia forma:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial D}{\partial c}\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)^2 + D\frac{\partial^2 c}{\partial x^2}. \qquad \text{(XXIV, 1—7)}$$

Ecuația (XXIV, 1—7) reprezintă forma generală a celei de-a doua legi a lui Fick. Pentru medii diluate în care dependența coeficientului de difuzie de concentrație poate fi neglijată $\left(\frac{\partial D}{\partial c} = 0\right)$, ecuația (XXIV, 1—7) ia forma cunoscută:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D\frac{\partial^2 c}{\partial x^2}. \qquad \text{(XXIV, 1—8)}$$

O altă particularitate a fenomenului de difuzie în solide constă în sensibilitatea sa la anizotropia rețelei cristaline. Se cunoaște, de exemplu, că în cazul bismutului, diferențele dintre valorile coeficienților de autodifuzie corespunzătoare diferitelor direcții cristalografice ating pînă la șase ordine de mărime [1]. Pentru o rețea anizotropă, coeficientul de difuzie capătă caracterul unei mărimi tensoriale. Într-un sistem rectangular de axe, astfel ales încît elementele diagonale ale tensorului coeficient de difuzie D_{xx}, D_{yy}, D_{zz} să fie diferite de zero, legea a doua a lui Fick ia forma:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_{xx}\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + D_{yy}\frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + D_{zz}\frac{\partial^2 c}{\partial z^2}. \qquad \text{(XXIV, 1—9)}$$

2. INTEGRAREA ECUAȚIEI DIFERENȚIALE A DIFUZIEI REFERITOARE LA CONCENTRAȚIE

Pentru determinarea coeficientului de difuzie este necesară cunoașterea concentrației componentei ce difuzează în orice punct al domeniului de difuzie și în orice moment. Rezolvarea acestei probleme, în cazul difuziei unidimensionale, se reduce la integrarea ecuației diferențiale (XXIV, 1—8). În acest scop, se caută o soluție de forma:

$$c(x, t) = e^{(\alpha x + \beta t)}, \qquad \text{(XXIV, 2—1)}$$

[1] W. Seith, *Z. Elektrochem.*, **39**, 538 (1933).

în care constantele α și β urmează a fi determinate. Introducînd în ecuația (XXIV, 1—8) expresia (XXIV, 2—1), se obține următoarea relație între constantele α și β :

$$\beta = \alpha^2 D. \qquad \text{(XXIV, 2—2)}$$

Ecuația (XXIV, 2—1) poate fi deci transcrisă în forma :

$$c(x, t) = e^{(\alpha x + D\alpha^2 t)}. \qquad \text{(XXIV, 2—3)}$$

Punînd condiția ca valoarea concentrației să rămînă finită pentru valori foarte mari ale timpului și ținînd seama că $D > 0$, rezultă :

$$\alpha = i\,\omega$$

și

$$c(x, t) = A e^{i\omega x} e^{-D\omega^2 t}. \qquad \text{(XXIV, 2—4)}$$

Soluții mai generale ale ecuației (XXIV, 1—8) se pot obține aplicînd principiul superpoziției. Rezultă astfel :

$$c(x, t) = \sum_{\nu} A\, e^{i\omega_\nu x} e^{-D\omega_\nu^2 t} \qquad \text{(XXIV, 2—5)}$$

sau

$$c(x, t) = \int_{-\infty}^{\infty} A(\omega)\, e^{i\omega x} e^{-D\omega^2 t}\, d\omega. \qquad \text{(XXIV, 2—6)}$$

Fără a pierde din generalitate, se poate considera $A(\omega) = \text{const} = \frac{1}{2\pi}$ [1].

În asemenea condiții, expresia (XXIV, 2—6) ia forma :

$$c(x, t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{(i\omega x - \omega^2 D t)}\, d\omega,$$

care poate fi retranscrisă după cum urmează :

$$c(x, t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{\left[-Dt\left(\omega - \frac{ix}{2Dt}\right)^2 - \frac{x^2}{4Dt}\right]} d\omega. \qquad \text{(XXIV, 2—7)}$$

Introducînd în relația (XXIV, 2—7), variabila p, definită prin relația :

$$\sqrt{Dt}\left(\omega - \frac{ix}{2Dt}\right) = p,$$

[1] K. Hauffe, op. cit., p. 266.

rezultă :

$$c(x,t) = \frac{1}{2\pi\sqrt{Dt}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-p^2}\, dp$$

sau, ținînd seama de relația (3) din Apendice I,

$$c(x,t) = \frac{1}{2\sqrt{\pi\, Dt}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}}. \qquad \text{(XXIV,2—8)}$$

Operînd o translație a originii cu valoarea a și suprapunînd soluțiile obținute pentru diferite valori ale parametrului a, se obține :

$$c(x,t) = \frac{1}{2\sqrt{\pi\, Dt}} \int_{-\infty}^{\infty} C(a)\, e^{-\frac{(x-a)^2}{4Dt}}\, da. \qquad \text{(XXIV, 2—9)}$$

Introducînd acum variabila ξ, definită prin relația :

$$\frac{a-x}{2\sqrt{Dt}} = \xi,$$

expresia (XXIV, 2—9) ia forma :

$$c(x,t) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} C(x + 2\sqrt{Dt}\,\xi)\, e^{-\xi^2}\, d\xi. \qquad \text{(XXIV, 2—10)}$$

Pentru $t = 0$, expresia (XXIV, 2—10) ia forma particulară :

$$c(x,0) = c_0(x) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} C(x) \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\xi^2}\, d\xi = C(x).$$

Ținînd seama de acest rezultat, urmează că funcția $c(x,t)$ se poate obține din funcția $c_0(x)$ introducînd în locul variabilei x, variabila $x + 2\sqrt{Dt}\,\xi$, adică :

$$c(x,t) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} c_0(x + 2\sqrt{Dt}\,\xi)\, e^{-\xi^2}\, d\xi. \qquad \text{(XXIV, 2—11)}$$

Ecuația (XXIV, 2—11) poate fi aplicată pentru rezolvarea unor probleme concrete de difuzie unidimensională. Prezentăm în continuare două exemple semnificative din acest punct de vedere [1].

[1] K. Hauffe, op. cit., p. 267.

2.1. SISTEM DE DIFUZIE CU DISTRIBUȚIE INIȚIALĂ LIMITATĂ

În figura XXIV—1 se redă într-o diagramă concentrație—distanță de difuzie, repartiția inițială a concentrației componentei difuzante. O asemenea repartiție de tip „sendvici" este caracterizată prin următoarele condiții inițiale:

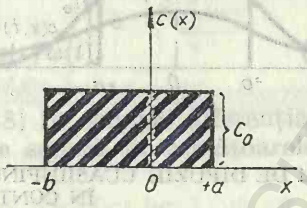


Fig. XXIV—1. — Repartiția inițială a concentrației într-un sistem de tip „sendvici".

$$c = c_0 = \text{const.} \qquad \text{pentru} \quad -b < x < a,$$

$$c = 0 \qquad \text{pentru} \quad -\infty < x < -b\,;\ a < x < \infty.$$

Ecuația (XXIV, 2—11), cu aceste condiții inițiale, ia forma:

$$c(x, t) = \frac{c_0}{\sqrt{\pi}} \int_{x+2\sqrt{Dt}\,\xi=-b}^{x+2\sqrt{Dt}\,\xi=a} e^{-\xi^2}\, d\xi.$$

Avînd în vedere simetria funcției de sub semnul integrală, rezultă:

$$c(x, t) = \frac{c_0}{\sqrt{\pi}} \int_{-\frac{b+x}{2\sqrt{Dt}}}^{\frac{a-x}{2\sqrt{Dt}}} e^{-\xi^2}\, d\xi =$$

$$= \frac{c_0}{2}\left(\frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{b+x}{2\sqrt{Dt}}} e^{-\xi^2}\, d\xi + \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{a-x}{2\sqrt{Dt}}} e^{-\xi^2}\, d\xi\right) \quad \text{(XXIV, 2—12)}$$

sau

$$c(x, t) = \frac{c_0}{2}\left[\operatorname{erf}\left(\frac{b+x}{2\sqrt{Dt}}\right) + \operatorname{erf}\left(\frac{a-x}{2\sqrt{Dt}}\right)\right] =$$

$$= \frac{c_0}{2}\left[\operatorname{erf}\left(\frac{x+b}{2\sqrt{Dt}}\right) - \operatorname{erf}\left(\frac{x-a}{2\sqrt{Dt}}\right)\right]. \quad \text{(XXIV, 2—13)}$$

BCU CLUJ CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

În figura XXIV—2 se prezintă sub formă grafică două funcții $c(x, t)$, redate de relația (XXIV, 2—13) cu $-b = a$, calculate pentru două valori ale parametrului $\frac{a}{2\sqrt{Dt}}$.

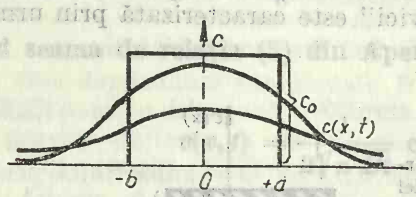


Fig. XXIV—2. — Repartiția spațială a concentrației potrivit relației (XXIV, 2—13) pentru două valori ale timpului de difuzie.

2.2. SISTEM DE DIFUZIE CUASIINFINIT CE CONSTĂ DIN DOUĂ PROBE ÎN CONTACT

Să ne imaginăm două probe cilindrice cu bazele în contact și să presupunem că una din aceste probe conține componenta ce difuzează. Funcția $c(x, t)$, corespunzătoare acestui caz, poate fi obținută cu ajutorul relației (XXIV, 2—13) în care $b = \infty$ și $a = 0$, și are forma :

$$c(x, t) = \frac{c_0}{2}\left[1 - \operatorname{erf}\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right]. \qquad \text{(XXIV, 2—14)}$$

Repartițiile inițială și la un moment dat ale concentrației componentei difuzante sînt redate în figura XXIV—3.

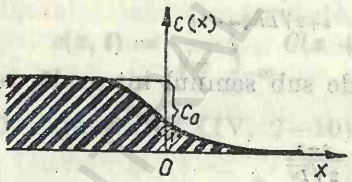


Fig. XXIV—3. — Reprezentarea grafică a funcțiilor $c(x, 0) = c_0(x)$ și $c(x,t)$ pentru difuzia cuasiinfinită unidimensională.

2.3. DIFUZIA RADIALĂ CU SIMETRIE CILINDRICĂ

Asemenea cazuri de difuzie se întîlnesc la interacția unor metale sub formă de sîrme cu diferite gaze. Dacă planul XOY coincide cu planul unei secțiuni transversale a cilindrului, practicată la o distanță suficient de mare de capete, concentrația componentei difuzante nu depinde practic de variabila z și problema se reduce la stabilirea funcției $c(r, t)$ în care :

$$r^2 = x^2 + y^2. \qquad \text{(XXIV, 2—15)}$$

În acest scop, este necesară integrarea ecuației diferențiale ce redă legea a doua a lui Fick în cazul bidimensional :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D\left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2}\right). \qquad \text{(XXIV, 2—16)}$$

Ţinînd seama de relaţia (XXIV, 2–15), ecuaţia (XXIV, 2–16) ia forma :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D\left(\frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{1}{r}\frac{\partial c}{\partial r}\right). \qquad \text{(XXIV, 2–17)}$$

Pentru integrarea ecuaţiei (XXIV, 2–17), vom aplica metoda separării variabilelor. În acest scop, vom pune funcţia $c(r, t)$ sub forma produsului :

$$c(r, t) = v(r)\,\omega(t). \qquad \text{(XXIV, 2–18)}$$

Introducînd expresia (XXIV, 2–18) în ecuaţia diferenţială cu derivate parţiale (XXIV, 2–17), aceasta se separă în următoarele două ecuaţii diferenţiale cu derivate ordinare :

$$\frac{\mathrm{d}\omega}{\mathrm{d}t} + k^2 D\omega = 0, \qquad \text{(XXIV, 2–19)}$$

$$\frac{\mathrm{d}^2 v}{\mathrm{d}r^2} + \frac{1}{r}\frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}r} + k^2 v = 0, \qquad \text{(XXIV, 2–20)}$$

k fiind o constantă arbitrară. Soluţia ecuaţiei diferenţiale (XXIV, 2–19) are forma :

$$\omega(t) = C\,\mathrm{e}^{-k^2 Dt}. \qquad \text{(XXIV, 2–21)}$$

În ce priveşte ecuaţia diferenţială (XXIV, 2–20), aceasta are soluţiile :

$$v(r) = J_0(kr) \qquad \text{pentru } v(0) = 1,$$

$$v(r) = J_1(kr) \qquad \text{pentru } v(0) = 0,$$

în care $J_0(kr)$ şi $J_1(kr)$ reprezintă funcţiile Bessel de ordinul zero şi, respectiv, unu.

2.4. DIFUZIA DINTR-UN CURENT DE GAZ ÎNTR-UN SOLID

Rezolvată de Wagner [1] în anul 1943, problema poate fi formulată pe baza schemei prezentate în figura XXIV–4. Fie *XOZ*, planul suprafeţei corpului solid. Deasupra acestuia se introduce un curent de gaz, avînd înălţimea h, care se deplasează în sensul pozitiv al axei *OX* şi conţine o componentă ce se depune pe suprafaţă şi, ulterior, difuzează în volum. Fie C, concentraţia componentei difuzante în amestecul gazos, iar v viteza de deplasare a amestecului. Se cere stabilirea dependenţei concentraţiei

[1] C. WAGNER, *Z. phys. Chem.*, A 192, 157 (1943).

componentei difuzante în solid de coordonatele spațiale și de timp, adică stabilirea formei funcției $c(x, y, t)$. Introducînd ipoteza simplificatoare potrivit căreia, la interfața solid-gaz, se instituie un echilibru, rezultă :

$$c = \chi C, \qquad \text{(XXIV, 2—22)}$$

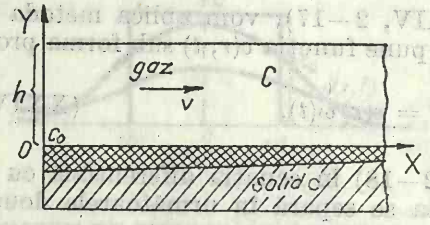


Fig. XXIV—4. — Curent de gaz ce conține o componentă difuzantă, în contact cu suprafața unui solid.

relația (XXIV, 2—22) fiind valabilă pentru $y = 0$ și pentru toate valorile lui x și t. Stratul de difuzie fiind presupus subțire în raport cu grosimea solidului, urmează că difuzia de-a lungul axei OX este neglijabilă în raport cu difuzia de-a lungul axei OY, așa încît :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} . \qquad \text{(XXIV, 2—23)}$$

Potrivit primei legi a lui Fick, cantitatea din componenta difuzantă care se transportă în unitatea de timp prin unitatea de suprafață, într-un punct de abscisă x, este egală cu $-D\left(\frac{\partial c}{\partial y}\right)_{y=0}$. Această cantitate trebuie să fie compensată prin scăderea echivalentă a unei cantități din componenta difuzantă în faza gazoasă, egală cu $-vh\frac{\partial C}{\partial x}$. Avînd în vedere cele arătate și ținînd seama de relația (XXIV, 2—22), se obține :

$$\left(\frac{\partial c}{\partial y}\right)_{y=0} = \frac{hv}{D}\frac{\partial C}{\partial x} = \frac{hv}{\chi D}\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_{y=0} . \qquad \text{(XXIV, 2—24)}$$

Dacă C_0 reprezintă valoarea concentrației componentei difuzante în curentul de gaz pentru $x = 0$, pe baza relației (XXIV, 2—22), rezultă :

$$c_0 = \chi C_0, \qquad \text{(XXIV, 2—22')}$$

pentru $x = 0$, $y = 0$ și $t > 0$.
Cu ajutorul substituțiilor :

$$\left.\begin{aligned} \xi &= \frac{\chi D}{hv}\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \\ \eta &= \frac{y}{2\sqrt{Dt}} \end{aligned}\right\}, \qquad \text{(XXIV, 2—25)}$$

ecuația (XXIV, 2—23) ia forma:

$$\frac{\partial^2 c}{\partial \eta^2} + 2\left(\xi \frac{\partial c}{\partial \xi} + \eta \frac{\partial c}{\partial \eta}\right) = 0, \qquad \text{(XXIV, 2—26)}$$

cu condițiile la limită:

$$\begin{aligned} c &= c_0 && \text{pentru } \xi = \eta = 0, \\ c &= 0 && \text{pentru } \xi = \eta = \infty, \\ \frac{\partial c}{\partial \xi} &= \frac{\partial c}{\partial \eta} && \text{pentru } \eta = 0. \end{aligned} \qquad \text{(XXIV, 2—27)}$$

Dacă:

$$c(\xi, \eta) = c(\sigma), \qquad \text{(XXIV, 2—28)}$$

în care:

$$\sigma = \xi + \eta, \qquad \text{(XXIV, 2—29)}$$

ecuația diferențială (XXIV, 2—26) cu derivate parțiale ia forma ecuației diferențiale cu derivate ordinare:

$$\frac{\mathrm{d}^2 c}{\mathrm{d}\sigma^2} + 2\sigma \frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}\sigma} = 0. \qquad \text{(XXIV, 2—30)}$$

Cu ajutorul substituției:

$$u = \frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}\sigma}, \qquad \text{(XXIV, 2—31)}$$

ecuația (XXIV, 2—30) ia forma:

$$\frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}\sigma} + 2\sigma u = 0, \qquad \text{(XXIV, 2—32)}$$

care se integrează ușor prin separarea variabilelor. Rezultă:

$$u = A\, \mathrm{e}^{-\sigma^2}. \qquad \text{(XXIV, 2—33)}$$

Ținînd seama de substituția (XXIV, 2—31), expresia (XXIV, 2—33) ia forma:

$$\frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}\sigma} = A\, \mathrm{e}^{-\sigma^2}, \qquad \text{(XXIV, 2—34)}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

care, prin integrare în domeniul $0 - \sigma$, conduce la relaţia:

$$c = A\int_0^{\sigma} e^{-\sigma^2}\, d\sigma + B. \qquad \text{(XXIV, 2—35)}$$

Constantele A şi B pot fi determinate pe baza acestui rezultat, a relaţiei (XXIV, 2—29), precum şi a condiţiilor (XXIV, 2—27). Rezultă astfel:

$$A = -\frac{2c_0}{\sqrt{\pi}},$$

$$B = c_0.$$

Cu aceste valori ale constantelor A şi B, relaţia (XXIV, 2—35) ia forma:

$$c = c_0(1 - \operatorname{erf}\sigma) = c_0\,[1 - \operatorname{erf}(\xi + \eta)]$$

sau, ţinînd seama de relaţiile (XXIV, 2—25),

$$c(x, y, t) = c_0\left[1 - \operatorname{erf}\left(\frac{\frac{\chi D}{vh}x + y}{2\sqrt{Dt}}\right)\right]. \qquad \text{(XXIV, 2—36)}$$

S-a obţinut în acest mod dependenţa cantitativă a concentraţiei componentei difuzante de coordonate şi timp.

Pe baza acestui rezultat se poate găsi şi funcţia $C(x, t)$ pentru concentraţia componentei difuzante din curentul de gaz. Într-adevăr, avînd în vedere relaţia (XXIV, 2—22),

$$C(x, t) = \frac{1}{\chi}\, c(x, 0, t)$$

sau, ţinînd seama de relaţiile (XXIV, 2—22) şi (XXIV, 2—36), rezultă:

$$\frac{C(x, t)}{C_0} = 1 - \operatorname{erf}\left(\frac{\chi x}{2vh}\sqrt{\frac{D}{t}}\right). \qquad \text{(XXIV, 2—37)}$$

*

3. MECANISME ALE DIFUZIEI ÎN SOLIDE. SEMNIFICAŢIA CINETICO-MOLECULARĂ A COEFICIENTULUI DE DIFUZIE ÎN SOLIDE. DISTANŢA MACROSCOPICĂ DE DIFUZIE

O imagine relativ simplă asupra mecanismelor elementare ale fenomenelor de difuzie în medii solide poate fi obţinută, pornind de la următoarele premise[1]:

[1] Ch. A. Wert, R. M. Thomson, op. cit., p. 79.

— difuzia se realizează prin salturi elementare succesive ale corpusculelor între diferite poziții de echilibru (nodale sau interstițiale);

— lungimea totală parcursă de corpusculele difuzante este egală cu suma distanțelor parcurse în salturile elementare.

Salturile elementare se pot realiza, în principiu, prin deplasarea vacanțelor, deplasarea atomilor interstițiali sau schimbarea reciprocă a pozițiilor între numere variabile de atomi. Aceste posibilități sînt redate schematic în figura XXIV—5. Fenomenele de difuzie prin deplasarea vacanțelor și a atomilor interstițiali necesită mai întîi crearea imperfecțiunilor și apoi deplasarea acestora.

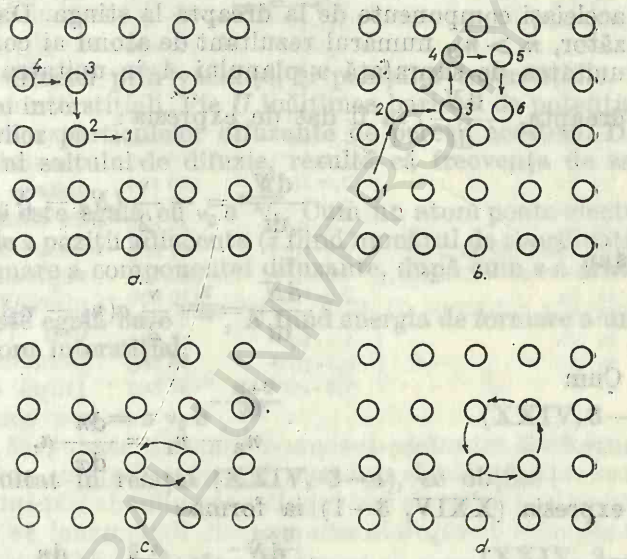


Fig. XXIV—5. — Modele elementare ale difuziei în solide.

Pentru stabilirea semnificației cinetico-moleculare a coeficientului de difuzie în solide, să considerăm difuzia unidimensională într-o rețea cubică simplă cu perioada egală cu a (fig. XXIV—6). Dintre diferitele

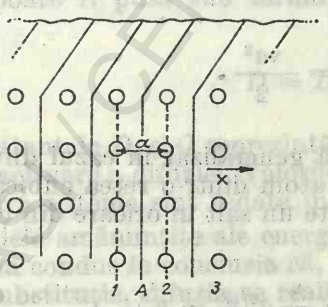


Fig. XXIV—6. — Schiță a difuziei într-o rețea cubică simplă.

plane atomice, să considerăm planele notate cu 1 și 2, în care numerele de atomi din componenta difuzantă pe unitatea de suprafață au valorile N_1 și, respectiv, N_2. Fie $n_1 = \frac{N_1}{a}$ și $n_2 = \frac{N_2}{a}$ concentrațiile de volum

ale componentei difuzante în planele 1 și 2. Să presupunem că atomii componentei difuzante pot să efectueze salturi în ambele sensuri ale direcției OX. Să notăm cu ν, frecvența de salt a componentei difuzante. Ținînd seama de cele înainte arătate, urmează că în intervalul de timp $\frac{1}{\nu}$, prin unitatea de suprafață a planului A (fig. XXIV—6), $\frac{1}{2}N_1$ atomi ai componentei difuzante se deplasează de la stînga la dreapta și $\frac{1}{2}N_2$ atomi ai aceleiași componente de la dreapta la stînga. Dacă $N_1 > N_2$ și, corespunzător, $n_1 > n_2$, numărul rezultant de atomi ai componentei ce traversează unitatea de suprafață a planului A în unitatea de timp de la stînga la dreapta, $\frac{dN}{dt}$, va fi dat de expresia:

$$\frac{dN}{dt} = -\frac{\nu}{2}(N_2 - N_1)$$

sau

$$\frac{dN}{dt} = -\frac{\nu}{2}a(n_2 - n_1). \qquad \text{(XXIV, 3—1)}$$

Cum

$$n_2 - n_1 = \frac{dn}{dx}a,$$

expresia (XXIV, 3—1) ia forma:

$$\frac{dN}{dt} = -\frac{\nu}{2}a^2\frac{dn}{dx}. \qquad \text{(XXIV, 3—1')}$$

S-a regăsit în acest mod prima lege a lui Fick în care coeficientul de difuzie D este dat de relația:

$$D = \frac{\nu a^2}{2}. \qquad \text{(XXIV, 3—2)}$$

Acest rezultat poate fi cu ușurință generalizat în cazul difuziei tridimensionale. În asemenea condiții, un atom dintr-o rețea cubică simplă poate să efectueze cu aceeași probabilitate un salt în oricare din cele șase poziții nodale adiacente, așa încît

$$\frac{dN}{dt} = -\frac{\nu}{6}a^2(n_2 - n_1) \qquad \text{(XXIV, 3—3)}$$

și

$$D = \frac{\nu a^2}{6}. \qquad \text{(XXIV, 3—3')}$$

Frecvența de salt a componentei difuzante depinde de temperatură. Pentru a stabili în mod explicit această dependență, saltul atomic se tratează ca o trecere peste o barieră de potențial, după cum se arată în figura XXIV—7. Valorile minime ale energiei potențiale corespund pozi-

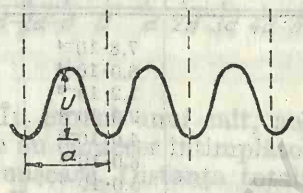


Fig. XXIV — 7. — Dependența energiei potențiale a unei corpuscule difuzante de poziția sa de-a lungul unui șir unidimensional de atomi.

țiilor nodale, în cazul difuziei prin vacanțe, și pozițiilor interstițiale, în cazul difuziei prin atomi interstițiali. Fie U înălțimea barierei de potențial, iar ν_0 frecvența ciocnirilor particulelor difuzante de pereții acesteia. Dat fiind caracterul activat al saltului de difuzie, rezultă că frecvența de salt într-o poziție adiacentă este egală cu $\nu_0 e^{-\frac{U}{kT}}$. Cum un atom poate efectua salturi în oricare din cele z poziții adiacente (z fiind numărul de coordinație) și probabilitatea de formare a componentei difuzante, după cum s-a arătat în capitolul anterior, este egală cu $e^{-\frac{E}{kT}}$, E fiind energia de formare a unei vacanțe sau a unui atom interstițial,

$$\nu = z\,\nu_0\, e^{-\frac{E+U}{kT}}. \qquad \text{(XXIV, 3—5)}$$

Introducînd acest rezultat în relația (XXIV, 3—4), se obține:

$$D = \frac{z\,\nu_0}{6}\, a^2 e^{-\frac{E+U}{kT}}. \qquad \text{(XXIV, 3—6)}$$

Expresia (XXIV, 3—6) redă dependența coeficientului de difuzie de temperatură și poate fi pusă sub forma simplă:

$$D = D_0\, e^{-\frac{Q}{kT}}, \qquad \text{(XXIV, 3—7)}$$

în care constantele D_0 și Q reprezintă factorul preexponențial, și respectiv energia de activare a difuziei. Valorile acestor parametri cinetici ai difuziei pentru cîteva sisteme sînt redate în tabloul XXIV—1.

Calculele amănunțite ale energiilor necesare deplasării corpusculelor difuzante au condus la concluzia că, în aliaje avînd structura unor soluții solide de substituție, difuzia se realizează prin deplasarea vacanțelor, iar în aliaje cu structura de soluții interstițiale, difuzia are loc prin deplasarea atomilor interstițiali[1]. În compușii ionici unde se pot forma ambele tipuri

[1] Ch. A. Wert, R. M. Thomson, op. cit., p. 81.

TABLOUL XXIV—1

Valori ale parametrilor cinetici ai difuziei D_0 și Q

Sistem	D_0 m²/s	Q cal/mol
Ge în Ge	$7{,}8 \cdot 10^{-4}$	69 000
As în Ge	$6{,}0 \cdot 10^{-4}$	57 500
Sb în Ge	$1{,}2 \cdot 10^{-3}$	57 500
P în Ge	$2{,}0 \cdot 10^{-4}$	57 500
Zn în Ge	$4{,}0 \cdot 10^{-5}$	57 500
In în Ge	$6{,}0 \cdot 10^{-6}$	57 500
Ga în Ge	$5{,}0 \cdot 10^{-6}$	57 500
B în Ge	$4{,}0 \cdot 10^{-4}$	105 000
Li în Ge	$2{,}5 \cdot 10^{-7}$	11 500
Li în Si	$2{,}3 \cdot 10^{-7}$	15 000
Cu în Al	$2{,}3 \cdot 10^{-4}$	35 500
Th în W	$1{,}0 \cdot 10^{-4}$	124 000
Fe în Fe	$1{,}0 \cdot 10^{-2}$	69 000
C în Fe	$2{,}0 \cdot 10^{-5}$	20 500
Cu în Cu	$2{,}0 \cdot 10^{-5}$	47 100
Zn în Cu	$3{,}4 \cdot 10^{-5}$	45 600
Cu în bronz cu 30% Zn	$3{,}4 \cdot 10^{-5}$	41 900
Zn în bronz cu 30% Zn	$7{,}3 \cdot 10^{-5}$	40 700
Ta în Ta	$2{,}0 \cdot 10^{-4}$	110 000
Nb în Nb	$1{,}3 \cdot 10^{-4}$	95 000
Fe în Nb	$1{,}5 \cdot 10^{-4}$	77 700
Co în Nb	$0{,}7 \cdot 10^{-4}$	70 500
U în U	$1{,}8 \cdot 10^{-7}$	27 500

de imperfecțiuni, difuzia are la bază ambele mecanisme. În ce privește mecanismul de difuzie prin schimbarea pozițiilor, calculele au condus la concluzia că acesta este improbabil [1].

O confirmare experimentală a prevederilor calculului o constituie existența fenomenului sau efectului Kirkendall. În anul 1947, Smigelskas și Kirkendall [2] au imaginat o experiență care a servit la clarificarea mecanismului de difuzie în metale. Experiența a constat din încălzirea unui sistem format dintr-un bloc de bronz (70% Cu + 30% Zn), acoperit cu un bloc de cupru, suprafața de separare fiind marcată prin sîrme de molibden (fig. XXIV—8). Temperatura de lucru a fost 785°C. După efectuarea experienței, s-a constatat că distanța d dintre două suprafețe de separare paralele scade și că, în regiunea din vecinătatea suprafețelor de separare, de partea aliajului, apar pori. Cele observate evidențiază o difuzie mai rapidă a atomilor de zinc într-un sens, față de difuzia atomilor de cupru în sens contrar. Fenomenul se explică prin existența

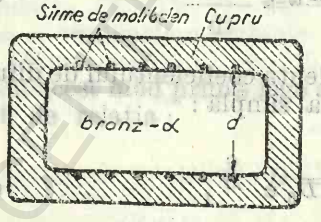


Fig. XXIV—8. — Schema experienței lui Smigelskas și Kirkendall.

unui curent rezultant de vacanțe, îndreptat de la cupru către aliaj, ce conduce la formarea unor plane atomice excedentare în regiunea suprafețelor de separare de partea cuprului și la dispariția unor plane atomice în regiunea acelorași suprafețe, de partea aliajului. Apariția porilor se datorește „condensării" vacanțelor în aliaj. Efectul Kirkendall este deci condiționat de diferența dintre coeficienții de difuzie ai zincului și cuprului și, ca atare, este incompatibil cu un mecanism de difuzie prin schimbarea pozițiilor, în acord cu prevederile teoriei.

[1] W. Jost, „Difusion in Solids, Liquids, Gases", New York, 1960, p. 139.

[2] A. D. Smigelskas, E. O. Kirkendall, *Trans. Am. Inst. Mining. Met. Eng.*, **171**, 130 (1947).

Să calculăm acum distanța macroscopică parcursă de un atom al componentei difuzante. În acest scop, să considerăm difuzia unidimensională[1,2] (fig. XXIV—9). Să presupunem că, în momentul inițial, atomul

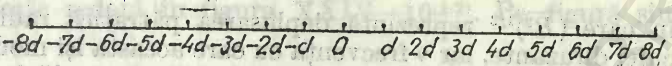


Fig. XXIV—9. — Coordonatele de poziție ale atomilor în cazul difuziei unidimensionale prin salturi întîmplătoare.

ce difuzează se găsește în punctul 0. În cursul unui salt, acesta poate parcurge o distanță egală cu d. Salturile au caracter întîmplător în sensurile pozitiv sau negativ al direcției de mișcare. Distanța totală parcursă de către un atom în cazul a n salturi, X, se obține prin însumarea distanțelor parcurse în salturi separate:

$$X = d_1 + d_2 + d_3 + \ldots + d_n. \qquad \text{(XXIV, 3—8)}$$

Cum

$$|d_1| = |d_2| = |d_3| = \ldots = |d_n| = d,$$

urmează că valoarea medie a distanței X este nulă.

Pe baza relației (XXIV, 3—7), se poate obține cu ușurință pătratul distanței X:

$$X^2 = (d_1 + d_2 + d_3 + \ldots + d_n)(d_1 + d_2 + d_3 + \ldots + d_n) =$$
$$= d_1^2 + d_2^2 + d_3^2 + \ldots + d_n^2 + 2d_1d_2 + 2d_1d_3 + \ldots + 2d_1d_n +$$
$$+ 2d_2d_3 + \ldots + 2d_{n-1}d_n. \qquad \text{(XXIV, 3—9)}$$

Ținînd seama de relațiile (XXIV, 3—8) și de faptul că termenii de forma $2d_1d_2, \ldots, 2d_{n-1}d_n$, se anulează prin mediere, urmează că media pătratului distanței X va fi dată de relația simplă:

$$\overline{X^2} = n\,d^2. \qquad \text{(XXIV, 3—10)}$$

Corespunzător,

$$(\overline{X^2})^{1/2} = (n\,d^2)^{1/2}. \qquad \text{(XXIV, 3—11)}$$

Dacă ν este frecvența de salt și dacă cele n salturi se realizează în timpul t, atunc $\nu = nt$ și relația (XXIV, 3—11) ia forma:

$$(\overline{X^2})^{1/2} = (\nu\,t\,d^2)^{1/2} \qquad \text{(XXIV, 3—12)}$$

sau, ținînd seama de expresia (XXIV, 3—2), pentru $d = a$, rezultă:

$$(\overline{X^2})^{1/2} = (2\,Dt)^{1/2}. \qquad \text{(XXIV, 3—13)}$$

---

[1] Cii. A. Wert, R. M. Thomson, op. cit., p. 85.
[2] G. A. Somorjai, op. cit., p. 103.

Generalizarea acestor rezultate pentru difuzia tridimensională conduce la formula:

$$(\overline{R^2})^{1/2} = (\nu\, t\, d^2)^{1/2}, \qquad \text{(XXIV, 3—12')}$$

în care $(\overline{R^2})^{1/2}$ reprezintă deplasarea pătratică radială medie a corpusculei difuzante, iar ν frecvența cu care aceasta își modifică poziția în rețea. Pentru salturi care au loc cu probabilitate egală în cele trei direcții ale spațiului,

$$\overline{X^2} = \overline{Y^2} = \overline{Z^2}, \qquad \text{(XXIV, 3—14)}$$

așa încît, ținînd seama că

$$(\overline{R^2})^{1/2} = (\overline{X^2} + \overline{Y^2} + \overline{Z^2})^{1/2},$$

urmează:

$$(\overline{X^2})^{1/2} = \left(\frac{\overline{R^2}}{3}\right)^{1/2}. \qquad \text{(XXIV, 3—15)}$$

Avînd în vedere expresia (XXIV, 3—12'), relația (XXIV, 3—15) ia forma:

$$(\overline{X^2})^{1/2} = \left(\frac{\nu\, t\, d^2}{3}\right)^{1/2}$$

sau, ținînd seama de relația (XXIV, 3—4), pentru $d = a$, rezultă:

$$(\overline{X^2})^{1/2} = \sqrt{2\, Dt}. \qquad \text{(XXIV, 3—13')}$$

4. DIFUZIA SUPERFICIALĂ ȘI PRIN LIMITE INTERGRANULARE

Fenomenele de difuzie se pot desfășura atît în interiorul corpurilor solide, cît și la suprafața acestora. În cazul pulberilor policristaline, un domeniu de tranziție dintre volum și suprafață este constituit de regiunea din jurul limitelor intergranulare unde difuzia poate avea loc cu viteză intermediară în raport cu vitezele difuziei superficiale și de volum. În ceea ce privește dependența coeficientului de difuzie de temperatură, se poate arăta că relația (XXIV, 3—7) își menține valabilitatea atît pentru difuzia superficială[1], cît și pentru difuzia prin limite intergranulare[2]. În asemenea condiții, dacă se notează cu D_K și D_V coeficienții de difuzie prin limite intergranulare și, respectiv, de volum, raportul $\frac{D_V}{D_K}$ va fi dat de relația evidentă:

$$\frac{D_V}{D_K} = \text{const.}\ e^{-\frac{Q_V - Q_K}{RT}}.$$

---

[1] G. Somorjai, op. cit., p. 107.
[2] K. Hauffe, op. cit., p. 383.

Cum $Q_V > Q_K$, urmează că la creşterea temperaturii, contribuţia difuziei prin limite intergranulare scade.

O imagine geometrică a contribuţiilor diferitelor forme de difuzie (de volum, superficială şi prin limite intergranulare) într-un sistem format din două cristalite, este redată în figura XXIV—10 [1,2]. Pe figură sînt

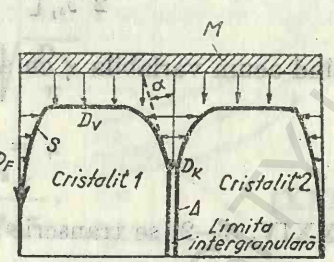


Fig. XXIV—10. — Diferite forme de difuzie într-un sistem format din două cristalite. M — componenta difuzantă; Δ — grosimea limitei intergranulare

indicate comparativ valorile coeficienţilor de difuzie superficială D_F, prin limite intergranulare D_K şi de volum D_V. Ordinea valorilor acestor coeficienţi este dată prin inegalităţile $D_F > D_K > D_V$. Unghiul α dintre limita intergranulară şi linia de egală concentraţie S poate fi evidenţiat prin atac chimic, prin analiză cu raze X sau, în cazul autodifuziei, cu ajutorul metodei radiografiei.

5. DETERMINAREA COEFICIENTULUI DE DIFUZIE ÎN SISTEME SOLIDE

5.1. PROCEDEE GENERALE DE EVALUARE A COEFICIENTULUI DE DIFUZIE [3]

5.1.1. EVALUAREA COEFICIENTULUI DE DIFUZIE PRIN MĂSURĂTORI DE CONCENTRAŢIE A COMPONENTEI DIFUZANTE ÎNTR-UN PUNCT

Coeficientul de difuzie poate fi obţinut printr-o măsurătoare a concentraţiei componentei difuzante într-un anumit punct, după un anumit timp de la începerea experienţei de difuzie. Într-adevăr, utilizînd expresii ca (XXIV, 2—13) sau (XXIV, 2—14), avînd forma generală $c = c(x, t; D)$, şi valorile particulare ale coordonatei spaţiale şi timpului $x = \xi$, $t = \tau$, valoarea coeficientului de difuzie rezultă cu uşurinţă.

5.1.2. EVALUAREA COEFICIENTULUI DE DIFUZIE PRIN DETERMINĂRI ALE CANTITĂŢII DIN COMPONENTA DIFUZANTĂ ÎN STRATURI SUBŢIRI DE GROSIMI FINITE

Din punct de vedere experimental, în locul concentraţiei într-un punct $x = \xi$, este mai uşor accesibilă determinării cantitatea din componenta difuzantă, m, care, la timpul $t = \tau$, se găseşte într-un strat de grosime finită. Dacă grosimea stratului analizat este egală cu $x_2 - x_1$, atunci:

$$m = \sigma \int_{x_1}^{x_2} c(x, \tau)\, dx, \qquad \text{(XXIV, 5—1)}$$

---

[1] K. Hauffe, op. cit., p. 383.
[2] A. N. Murin, op. cit., p. 100.
[3] K. Hauffe, op. cit., p. 281.

în care σ este secţiunea transversală a stratului. Ţinînd seama de expresia (XXIV, 2—14), relaţia (XXIV, 5—1) devine :

$$m = \sigma \frac{c_0}{2} \int_{x_1}^{x_2} \left[1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D\tau}} \right) \right] \mathrm{d}x. \qquad \text{(XXIV, 5—2)}$$

Introducînd acum variabila η cu ajutorul relaţiei :

$$\eta = \frac{x}{2\sqrt{D\tau}},$$

relaţia (XXIV, 5—2) se transcrie în forma :

$$m = \sigma c_0 \sqrt{D\tau} \left\{ \int_{\eta_1}^{\infty} [1 - \operatorname{erf}(\eta)] \, \mathrm{d}\eta - \int_{\eta_2}^{\infty} [1 - \operatorname{erf}(\eta)] \, \mathrm{d}\eta \right\}, \qquad \text{(XXIV, 5—3)}$$

în care :

$$\eta_1 = \frac{x_1}{2\sqrt{D\tau}}, \qquad \eta_2 = \frac{x_2}{2\sqrt{D\tau}}.$$

Integralele de forma $\int_x^{\infty} [1 - \operatorname{erf}(\xi)] \, \mathrm{d}\xi$ sînt tabelate pentru diferite valori ale argumentului [1]. Întrucît, în expresia (XXIV, 5—3), coeficientul de difuzie figurează în limitele de integrare, obţinerea valorii acestuia necesită încercări succesive.

5.1.3. EVALUAREA COEFICIENTULUI DE DIFUZIE PRIN DETERMINAREA CANTITĂŢII TOTALE DIN COMPONENTA DIFUZANTĂ

Menţinînd expresia (XXIV, 2—14) pentru funcţia $c(x, t)$, cantitatea totală din componenta difuzantă între limitele $x_1 = 0$ şi $x_2 = \infty$, M, poate fi obţinută din relaţia (XXIV, 5—2) cu $x_1 = 0$ şi $x_2 = \infty$. Se obţine astfel :

$$M = \sigma c_0 \sqrt{D\tau} \left\{ \int_0^{\infty} [1 - \operatorname{erf}(x)] \, \mathrm{d}x \right\}. \qquad \text{(XXIV, 5—4)}$$

Operînd în (XXIV, 5—4) o integrare prin părţi cu :

$$u = 1 - \operatorname{erf}(x) \quad \text{şi} \quad \mathrm{d}v = \mathrm{d}x,$$

[1] H. S. Carlslaw, J. C. Jaeger, „Teploprovodnosti tverdih tel", Moskva, 1964.

se obține :

$$\int_0^\infty [1 - \operatorname{erf}(x)]\, \mathrm{d}x = \frac{1}{\sqrt{\pi}},$$

astfel încît :

$$M = \sigma c_0 \sqrt{\frac{D\tau}{\pi}}$$

și

$$D = \frac{M^2 \pi}{\sigma^2 c_0 \tau}, \qquad \text{(XXIV, 5—5)}$$

formulă din care se poate calcula coeficientul de difuzie.

Descrierea metodelor experimentale propriu-zise pentru determinarea coeficientului de difuzie în solide depășește cadrul acestei lucrări. Aceste metode se găsesc pe larg expuse în lucrările de specialitate [1,2].

6. CONDUCTIBILITATEA TERMICĂ

Din punct de vedere fenomenologic, conductibilitatea termică a solidelor este descrisă, ca și în cazul gazelor, de legea lui Fourier

$$\frac{\mathrm{d}Q}{\mathrm{d}t} = -K \frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}x}, \qquad \text{(XXIV, 6—1)}$$

în care K este conductivitatea termică.

Pentru stabilirea semnificației cinetico-corpusculare a coeficientului K, este necesar să prezentăm mai întîi cîteva rezultate ale cercetărilor experimentale privind conductibilitatea termică a solidelor, rezultate care să ne sugereze eventual unele elemente asupra mecanismului de producere a acestui fenomen.

6.1. DATE EXPERIMENTALE ASUPRA CONDUCTIBILITĂȚII TERMICE A SOLIDELOR NEMETALICE

În figura XXIV—11 se redau valorile conductivității termice în funcție de temperatura absolută pentru cîteva cristale și varietăți de sticlă [3]. Conductivitatea termică a corpurilor cristaline scade cu creșterea temperaturii. Valorile conductivității termice a corpurilor amorfe sînt mult inferioare, prezentînd o ușoară creștere cu temperatura, ce tinde către

[1] S. D. Gherțriken, I. I. Dehtiar, „Diffuzia v metallah i splavah v tverdoi faze", Moskva, 1960, p. 87.

[2] K. Hauffe, op. cit., p. 328.

[3] Ch. Kittel, op. cit., p. 123.

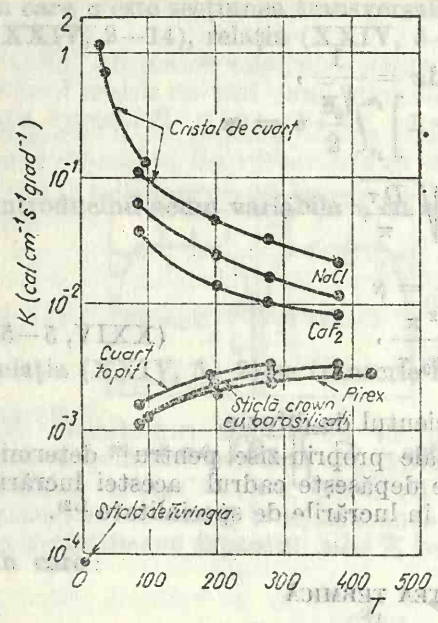


Fig. XXIV — 11. — Curba $K = K(T)$ pentru diferite corpuri cristaline și sticloase.

un palier în domeniul temperaturilor înalte. La temperaturi foarte joase, conductivitatea termică a cristalelor variază cu temperatura după o curbă cu maxim (fig. XXIV—12)[1]. La temperaturi inferioare maximului, $K = \text{const.}\ T^n$. Pentru grafit și diamant, valorile exponentului n, determinate experimental[1], sînt 2 și, respectiv, 2,7 ÷ 2,8. În același domeniu de temperatură, conductivitatea termică nu mai reprezintă o constantă de material, ci variază cu dimensiunile cristalelor. Acest efect a fost pus în evidență de către Haas și Biermasz[2] în cazul monocristalelor de clorură de potasiu. În tabloul XXIV—2 se redau valorile conductivității termice pentru cîteva solide nemetalice. După cum rezultă din analiza datelor prezentate, cu excepția grafitului, solidele nemetalice se caracterizează, în general, prin valori reduse ale conductivității termice.

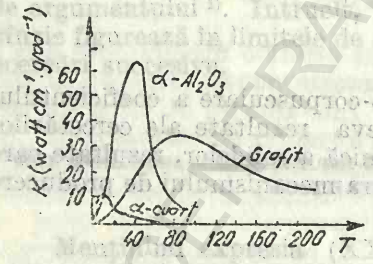


Fig. XXIV—12. — Curba $K = K(T)$ ale unor cristale nemetalice la temperaturi foarte joase.

TABLOUL XXIV—2

Valorile conductivității termice a unor solide nemetalice la 20°C[3]

Material	K cal/m.s.grad
Grafit	30
Marmoră	0,7
Gheață	0,5
Porțelan	0,25
Mică	0,18
Nisip	0,074
Cauciuc	0,045
Ebonită	0,042
Hîrtie	0,033
Asbest	0,030

6.2. DATE EXPERIMENTALE ASUPRA CONDUCTIBILITĂȚII TERMICE A SOLIDELOR METALICE

În domeniul temperaturilor relativ ridicate, ca și în cazul cristalelor nemetalice, conductibilitatea termică a metalelor scade cu creșterea tem-

[1] G. S. Jdanov, op. cit., p. 396.
[2] W. J. de Haas, T. Biermasz, *Physica*, 2, 673 (1935).
[3] J. R. Partington, op. cit., p. 433.

peraturii [1] (fig. XXIV—13). Topirea determină o scădere discontinuă a conductivităţii termice, avînd un efect similar cu trecerea în stare amorfă. În domeniul temperaturilor foarte joase, funcţia $K(T)$ este, ca şi în cazul cristalelor nemetalice, redată printr-o curbă cu maxim.

Analogia de comportare a cristalelor metalice şi nemetalice din punctul de vedere al variaţiei conductivităţii termice cu temperatura, nu

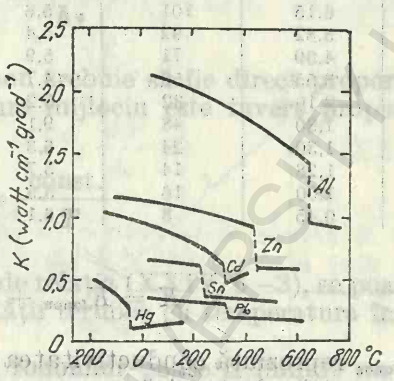


Fig. XXIV—13. — Variaţia conductivităţii termice a unor solide metalice cu temperatura.

trebuie să conducă la concluzia existenţei unei analogii perfecte în mecanismul de producere a fenomenului. Într-adevăr, se cunosc o serie de fenomene care atestă rolul important pe care îl joacă electronii ce asigură conductibilitatea electrică, în transmisia căldurii în metale. Astfel, conductibilitatea termică a metalelor scade în urma aplicării unui cîmp magnetic normal sau paralel cu fluxul termic (fig. XXIV—14).

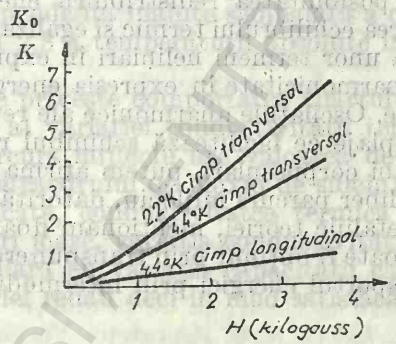


Fig. XXIV—14. — Variaţia conductivităţii termice a cadmiului cu intensitatea cîmpului magnetic.

Similitudinea dintre mecanismele de producere ale conductibilităţii electrice şi conductibilităţii termice este evidenţiată de cunoscuta lege Wiedemann— Franz, potrivit căreia raportul dintre conductivitatea termică a metalelor şi conductivitatea lor electrică, la temperatură constantă, este constant (tabloul XXIV—3).

[1] G. S. Jdanov, op. cit., p. 397, 398.

TABLOUL XXIV–3

Valorile conductivităţii electrice σ şi conductivităţii termice K pentru cîteva metale la 293°K[1].

Metal	$\sigma.10^{-7}$ mho/m	K cal/s.m.grad	$\frac{K}{\sigma T}10^9$
Ag	6,15	101	5,6
Cu	5,82	92	5,4
Au	4,09	71	5,9
Al	3,55	50	4,7
Na	2,10	32	5,2
W	1,80	48	9,1
Cd	1,30	24	6,3
Ni	1,28	14	3,7
Fe	1,00	16	5,5
Pb	0,45	8	6,1

6.3. SEMNIFICAŢIA CINETICO-CORPUSCULARĂ A CONDUCTIVITĂŢII TERMICE A SOLIDELOR

O analiză teoretică a fenomenului de conductibilitate termică în solide este mai dificilă decît cea prezentată în cazul gazelor deoarece, în sistemele supuse cercetării, energia termică se transportă atît prin intermediul electronilor, cît şi al fononilor. În asemenea condiţii, conductivitatea termică K poate fi pusă sub forma sumei[1]:

$$K = K_{\text{fonon}} + K_{\text{el}}, \qquad \text{(XXIV, 6–2)}$$

în care K_{fonon} reprezintă conductivitatea termică fononică iar K_{el}, conductivitatea termică electronică.

6.3.1. CONDUCTIVITATEA TERMICĂ FONONICĂ

Conductibilitatea termică fononică se manifestă practic în formă pură în solidele nemetalice fără electroni de conducţie. Teoria conductibilităţii termice a solidelor nemetalice a fost dezvoltată de către Debye[2] şi Peierls[3]. Debye a arătat că posibilitatea redistribuirii energiei între pachetele de unde elastice, stabilirea echilibrului termic şi egalizarea temperaturilor, sînt legate de existenţa unor termeni neliniari în expresia forţei elastice sau a unor termeni de anarmonicitate în expresia energiei potenţiale corespunzătoare acestei forţe. Oscilaţiile anarmonice ale reţelei determină cuplaje între oscilatori, cuplaje ce facilitează schimbul reciproc de energie. Exprimîndu-ne în termeni corpusculari, putem afirma că în propagarea fononilor apar efecte de liber parcurs mijlociu, datorită ciocnirilor dintre aceştia. Fără a intra în detaliile teoriei, menţionăm doar faptul că Debye a ajuns la un rezultat ce poate fi obţinut prin transpunerea formulei (III, 7–7), valabilă pentru transportul energiei prin intermediul moleculelor. Se obţine astfel:

$$K_{\text{fonon}} = \frac{1}{3} c\, v\, l, \qquad \text{(XXIV, 6–3)}$$

[1] Ch. A. Wert, R. M. Thomson, op. cit., p. 289, 290.

[2] P. Debye, „Zustandsgleichung und Quantenhypothese mit einem Anhang über Wärmeleitung" în „Vorträge über die kinetische Theorie der Materie und der Elektrizität", Leipzig. 1914, p. 19–60.

[3] R. Peierls, *Ann. Phys.*, 3, 1055 (1929).

în care c reprezintă capacitatea calorifică a unității de volum, v viteza medie de propagare a undelor elastice în cristal, iar l liberul parcurs mijlociu al fononilor.

La temperaturi ridicate, după cum rezultă din formula (XXII, 6—198), numărul mediu de fononi asociat undei de frecvență ν ia forma simplă:

$$\bar{n} = \frac{kT}{h\nu}.$$

Frecvența de ciocnire a unui fonon trebuie să fie direct proporțională cu acest număr. Cum liberul parcurs mijlociu este invers proporțional cu frecvența de ciocnire, rezultă:

$$l = \frac{\text{const.}}{T}.$$

Ținînd seama de acest rezultat și de relația (XXIV, 6—3), se poate explica scăderea semnalată a conductivității termice cu temperatura în domeniul temperaturilor ridicate.

Liberul parcurs mijlociu al fononilor poate fi limitat nu numai de ciocnirile interfononice, dar și de ciocnirile fononilor pe imperfecțiunile de rețea și pe fețele cristalului. Scăderea temperaturii cristalului are drept consecință micșorarea densității fononilor și realizarea, în acest mod, a vidului fononic. În asemenea condiții, începînd de la o anumită temperatură în jos, liberul parcurs mijlociu al fononilor devine egal cu dimensiunea liniară a cristalului. Liberul parcurs mijlociu fiind constant, urmează că dependența conductivității termice de temperatură trebuie să fie similară cu dependența capacității calorifice de temperatură. Astfel se explică dependența înainte semnalată a conductivității termice a solidelor de puterea 2,8 a temperaturii absolute în domeniul temperaturilor foarte joase [1].

În ce privește comportarea cuarțului topit și a sticlelor din punctul de vedere al variației conductivității termice cu temperatura, se știe că liberul parcurs mijlociu are valoarea de 8 Å (apropiată de dimensiunea liniară a tetraedrului de bioxid de siliciu). În asemenea condiții, la temperaturi ridicate, conductivitatea termică trebuie să fie constantă, iar la temperaturi joase, variația conductivității termice cu temperatura trebuie să fie similară cu variația capacității calorifice cu temperatura [2]. Prevederile teoriei redau deci în mod satisfăcător datele experimentale prezentate.

6.3.2. CONDUCTIVITATEA TERMICĂ ELECTRONICĂ

Pentru stabilirea semnificației cinetico-corpusculare a conductivității termice electronice pe baza unei teorii elementare [3], vom presupune că în mișcarea lor prin cristalul cu temperaturi diferite în diferitele sale

[1] H. B. G. Casimir, *Physica*, 5, 495 (1937).
[2] Ch. Kittel, op. cit., p. 124.
[3] Ch. A. Wert, R. M. Thomson, op. cit., p. 291.

puncte, electronii de conducție se ciocnesc de ioni în stare de vibrație, deplasați față de pozițiile de echilibru. Fie λ liberul parcurs mijlociu al electronului, iar 2τ intervalul mediu de timp în care electronul parcurge această distanță. Vom pune la baza calculului ipoteza că electronii intră în echilibru cu rețeaua în acele puncte în care au loc ciocniri cu corpusculele în stare de vibrație. Să considerăm acum un sistem de axe rectangulare, ancorat în solidul a cărui conductivitate termică electronică urmează a fi evaluată (fig. XXIV—15), având în origine temperatura $T = T_0$.

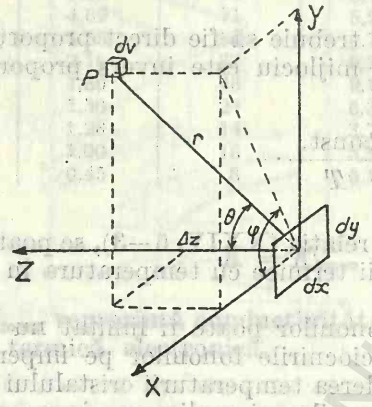


Fig. XXIV—15. — Schiță ajutătoare pentru calculul conductivității termice electronice.

Ne propunem să calculăm fluxul termic corespunzător electronilor ce străbat suprafața $ds = dx\,dy$, normală la direcția OZ. Dacă împrăștierea electronilor pe ionii rețelei este izotropă, probabilitatea ca un electron provenit din elementul de volum dv, situat în jurul punctului P să treacă prin suprafața ds fără a suferi ciocniri pe drum, este egală cu $\frac{ds\cos\vartheta}{4\pi r^2}$, în care evident $r < \lambda$. Pe de altă parte, ținînd seama de relațiile (XXII, 6—124'), (XXII, 6—127) și (XXII, 6—129), pentru $V = 1$ și $\varepsilon = \varepsilon_F$, se obține:

$$\rho(\varepsilon_F) = \frac{3n}{4\varepsilon_F}, \qquad \text{(XXIV, 6—4)}$$

în care n reprezintă numărul de electroni de conducție pe unitatea de volum, iar numărul de electroni corespunzători densității de stări $\rho(\varepsilon_F)$ este egal cu $2\rho(\varepsilon_F)$. Având în vedere că electronii de conducție au energii cuprinse într-un interval egal cu kT în jurul suprafeței Fermi, urmează că numărul $\mathcal{N}$ de electroni ce transportă căldură prin suprafața ds și provin din elementul de volum dv situat în jurul punctului P, va fi dat de expresia

$$\mathcal{N} = \frac{ds\cos\vartheta}{4\pi r^2}\,\frac{3}{2}\,\frac{nkT_P}{\varepsilon_F}\,dv. \qquad \text{(XXIV, 6—5)}$$

Cum energia unui electron ce provine din punctul P este egală cu $\frac{3}{2}kT_P$, cantitatea de căldură transportată de cei $\mathcal{N}$ electroni prin supra-

faţa ds, dH, se va calcula cu ajutorul relaţiei:

$$dH = \frac{ds \cos \vartheta}{4\pi r^2} \frac{9nk^2 T_P^2}{4\varepsilon_F} dv, \qquad \text{(XXIV, 6—6)}$$

în care

$$T_P = T_0 + \frac{dT}{dz} \Delta z \qquad \text{(XXIV, 6—7)}$$

şi

$$T_P^2 = T_0^2 + 2T_0 \frac{dT}{dz} \Delta z. \qquad \text{(XXIV, 6—8)}$$

Introducînd în relaţia (XXIV, 6—6) coordonatele sferice şi integrînd, se obţine cantitatea totală de căldură, H^+, transportată prin suprafaţa ds din sensul pozitiv al axei OZ.

$$H^+ = \int_0^{\lambda} \int_0^{2\pi} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \frac{ds}{4\pi r^2} \frac{9nk^2}{4\varepsilon_F} \left(T_0^2 + 2T_0 \frac{dT}{dz} r \cos\vartheta \right) r^2 \sin\vartheta \cos\vartheta \, dr \, d\vartheta \, d\varphi \qquad \text{(XXIV, 6—9)}$$

sau

$$H^+ = H_0 \, ds + \frac{3nk^2 T_0 \lambda^2}{8\varepsilon_F} \frac{dT}{dz} ds, \qquad \text{(XXIV, 6—10)}$$

în care H_0 este o constantă. Pentru cantitatea de căldură ce se transportă prin suprafaţa ds în sens contrar (din sensul negativ al axei OZ), H^-, se obţine expresia analoagă:

$$H^- = H_0 \, ds - \frac{3nk^2 T_0 \lambda^2}{8\varepsilon_F} \frac{dT}{dz} ds. \qquad \text{(XXIV, 6—11)}$$

Cantitatea rezultantă de căldură ce se transportă în sensul pozitiv al axei OZ, ΔH, este egală cu diferenţa $H^- - H^+$.

$$\Delta H = H^- - H^+. \qquad \text{(XXIV, 6—12)}$$

Ţinînd seama de relaţiile (XXIV, 6—10) şi (XXIV, 6—11), expresia (XXIV, 6—12) ia forma:

$$\Delta H = -\frac{3nk^2 T_0 \lambda^2}{4\varepsilon_F} \frac{dT}{dz} ds. \qquad \text{(XXIV, 6—13)}$$

Întrucît această cantitate de căldură se transportă în intervalul de timp 2τ, cantitatea de căldură ce se transportă în unitatea de timp printr-o

suprafață egală cu unitatea $\frac{dQ}{dt}$ va fi dată de expresia :

$$\frac{dQ}{dt} = -\frac{3\,nk^2T_0\lambda^2}{8\varepsilon_F\tau}\frac{dT}{dz}. \qquad \text{(XXIV, 6—14)}$$

Cum

$$\lambda = v_F\,2\tau$$

și

$$\varepsilon_F = \frac{\overset{*}{m}\,v_F^2}{2},$$

expresia (XXIV, 6—14) se poate transcrie în forma :

$$\frac{dQ}{dt} = -\frac{3\,nk^2T_0\,\tau}{\overset{*}{m}}\frac{dT}{dz}. \qquad \text{(XXIV, 6—15)}$$

Prin compararea acestui rezultat cu legea fenomenologică a lui Fourier, se obține :

$$K_{el} = \frac{3\,nk^2T_0\tau}{\overset{*}{m}}. \qquad \text{(XXIV, 6—16)}$$

În cazul sodiului, pentru $T_0 = 300°K$, $\tau = 3\cdot10^{-14}$ s, $n = 2{,}5\cdot10^{28}\ m^{-3}$ și $\overset{*}{m} = 1{,}2\ m$, rezultă :

$$K_{el}^{300°K}(Na) \simeq 150\ \text{Watt}\cdot m^{-1}\cdot grad^{-1} \simeq 36\ cal\cdot s^{-1}\cdot m\cdot grad^{-1},$$

în acord satisfăcător cu valoarea experimentală de 34 $cal\cdot s^{-1}\cdot m^{-1}\cdot grad^{-1}$.

În unul din capitolele următoare, referitor la conductibilitatea electrică a solidelor, vom demonstra relația :

$$\sigma = \frac{n\,e^2\,\tau}{\overset{*}{m}},$$

în care σ reprezintă conductivitatea electrică a metalului. Ținînd seama de acest rezultat și de relația (XXIV, 6—16), se obține :

$$\frac{K_{el}}{\sigma} = \frac{3k^2T_0}{e^2} \qquad \text{(XXIV, 6—17)}$$

sau

$$\frac{K_{el}}{\sigma T_0} = \frac{3k^2}{e^2} = 5{,}5\cdot10^{-9}\ cal\cdot s^{-1}\cdot mho^{-1}\cdot grad^{-2}.$$

BCUIAȘI / CETATEA UNIVERSITY LIBRARY

S-a regăsit în acest mod legea Wiedemann-Franz, valoarea calculată a raportului $\frac{\varkappa_{el}}{\sigma T_0}$ (numărul lui Lorenz) fiind în acord satisfăcător cu valoarea experimentală redată în tabloul XXIV—4.

Verificarea experimentală a legii Wiedemann-Franz arată că, în metale, conductivitatea termică constă principalmente din conductivitatea termică electronică, contribuţia conductivităţii termice fononice fiind relativ redusă (1—2 %)[1].

Pentru descrierea metodelor experimentale de evaluare a conductivităţii termice a corpurilor solide, trimitem cititorii interesaţi la lucrările de specialitate [2].

7. VISCOZITATEA SOLIDELOR [3]

Cu ajutorul unor procedee experimentale adecvate, s-a putut pune în evidenţă existenţa unor fenomene de frecare internă în corpurile solide. Astfel, în cazul metalelor şi sărurilor, viscozitatea poate fi determinată utilizînd metodele de curgere sub presiune. Viscozitatea sticlei şi a răşinilor sintetice a putut fi determinată prin măsurarea alungirii relative $\frac{\Delta l}{l}$, timp de t minute a unei fibre cu secţiunea transversală de a mm², sub acţiunea unei greutăţi de W kg. Formula de calcul a viscozităţii η' este:

$$\eta' = \frac{Wt}{3a\,\frac{\Delta l}{l}}. \qquad \text{(XXIV, 7—1)}$$

Viscozitatea η, în unităţi C.G.S., se calculează cu ajutorul relaţiei de transformare:

$$\eta = 5{,}89 \cdot 10^9\, \eta'. \qquad \text{(XXIV, 7—2)}$$

Dependenţa fluidităţii sticlei, Φ'_1, de temperatură $\left(\Phi' = \frac{l}{\eta'}\right)$, stabilită pe cale experimentală, are forma:

$$\log \Phi' = 89{,}96 - \frac{28\,080}{T}. \qquad \text{(XXIV, 7—3)}$$

Viscozitatea unor gudroane a putut fi determinată prin introducerea acestora în spaţiul dintre doi cilindri coaxiali şi măsurarea vitezei v de coborîre a cilindrului interior sub acţiunea unei greutăţi W. Viscozitatea η poate fi calculată pe baza formulei:

$$\eta = \frac{W}{2\pi l v} \ln \frac{r_2}{r_1}, \qquad \text{(XXIV, 7—4)}$$

---

[1] G. S. Jdanov, op. cit., p. 404.
[2] J. R. Partington, op. cit., p. 411—420, 429—433.
[3] J. R. Partington, op. cit., p. 247.

în care l este înălțimea spațiului inelar ocupat de gudron, iar r_2 și r_1 sînt razele celor doi cilindri. Coeficientul de viscozitate al gheții a fost determinat prin măsurarea vitezei v de încovoiere a unei bare cu lungimea l, sub acțiunea unei forțe P, secțiunea transversală avînd dimensiunile egale cu a și b. Formula de lucru utilizată este :

$$\eta = \frac{P\,l^3}{12\,a\,b^3\,v}. \qquad \text{(XXIV, 7—5)}$$

Viscozitatea solidelor variază în limite relativ largi. Pentru cupru, sticlă și oțel, se obțin respectiv valorile 10^6, 10^{11} și 10^{18} unități C.G.S.

Tratarea teoretică a fenomenului de frecare internă în solide este relativ dificilă, conducînd la rezultate complicate în care figurează un număr mare de constante (treizeci și șase în cazul cristalelor triclinice) și, ca atare, lipsită de utilitate practică.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Capitolul XXV

PROPRIETĂȚI ELECTRICE ALE CORPURILOR SOLIDE

1. CLASIFICAREA CORPURILOR SOLIDE DIN PUNCTUL DE VEDERE AL CONDUCTIBILITĂȚII ELECTRICE

Proprietatea corpurilor solide analizată cu precădere în cadrul acestui capitol este conductibilitatea electrică. Apreciem de aceea că o clasificare a corpurilor solide din punctul de vedere al conductibilității electrice, pe care o vom prezenta în acest paragraf introductiv, ne va facilita o sistematizare adecvată a materialului ce urmează a fi expus. La baza acestei clasificări vom pune trei criterii, și anume : natura purtătorilor de sarcină, legea de variație a conductivității electrice cu temperatura și domeniul de valori ale conductivității electrice σ, definite cu ajutorul cunoscutelor relații :

$$R = \rho \frac{l}{S} = \frac{1}{\sigma} \frac{l}{S} = \frac{1}{C} , \qquad (XXV, 1-1)$$

în care R, C, ρ, σ, l și S reprezintă rezistența electrică, conductibilitatea electrică, rezistivitatea, conductivitatea, lungimea și, respectiv, secțiunea transversală a conductorului. În lumina acestor criterii, corpurile solide se clasifică după cum urmează (tabloul XXV—1) :

TABLOUL XXV—1

Clasificarea conductorilor solizi

Tipul de conductori	Purtătorii de sarcină	Legea $\sigma = \sigma(T)$	Domeniul de valori ale conductivității $\Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$
Izolatori	—	—	$10^{-14} - 10^{-22}$
Conductori ionici	ioni	$\sigma = \sigma_0 e^{-\frac{A}{T}}$	10^{-4} (în apropierea punctului de topire)
Semiconductori	electroni, găuri	$\sigma = \sigma_1 e^{-\frac{B}{T}}$	$10^{2} - 10^{-10}$
Conductori metalici	electroni, găuri	$\sigma = \frac{\text{const.}}{T}$	$10^{4} - 10^{6}$

Distincția dintre cele patru tipuri de conductori se poate face numai pe baza tuturor celor trei criterii. Într-adevăr, să considerăm, pentru exemplificare, conductorii ionici și semiconductorii. Ambele categorii de conductori se caracterizează prin aceeași lege de variație a conductivității cu temperatura, precum și prin valori ale conductivității ce se situează în intervale relativ largi, cu un domeniu considerabil de acoperire. Diferența între aceste două tipuri de conductori constă doar în natura diferită a purtătorilor de sarcină.

Unii compuși ionici prezintă atît conductibilitate ionică, cît și conductibilitate electronică. Contribuțiile relative ale ionilor și electronilor la conductibilitatea electrică pot fi caracterizate prin numerele de transport. Pentru definirea acestora, să considerăm curentul I ce traversează secțiunea S a unui conductor de lungime l, avînd aplicată la extremități tensiunea U. Cum intensitatea curentului I reprezintă sarcina ce traversează secțiunea S în unitatea de timp, rezultă :

$$I = eS \sum_i v_i z_i n_i, \qquad \text{(XXV, 1—2)}$$

în care e reprezintă sarcina electrică elementară, v_i viteza de deplasare a purtătorului de sarcină de tip i, z_i numărul sarcinilor electrice elementare din același purtător, iar n_i numărul purtătorilor de sarcină de tip i pe unitatea de volum. Introducînd acum mobilitatea purtătorilor de sarcină de tip i, u_i, ce se definește ca viteza de deplasare a acestora într-un cîmp electric egal cu unitatea,

$$v_i = u_i \frac{U}{l}, \qquad \text{(XXV, 1—3)}$$

relația (XXV, 1—2) ia forma :

$$I = eS \frac{U}{l} \sum_i u_i z_i n_i. \qquad \text{(XXV, 1—4)}$$

Pe de altă parte, potrivit legii lui Ohm și relațiilor (XXV, 1—1),

$$I = \frac{U}{R} = U\sigma \frac{S}{l}. \qquad \text{(XXV, 1—5)}$$

Comparația între relațiile (XXV, 1—4) și (XXV, 1—5) conduce la expresia :

$$\sigma = e \sum_i u_i z_i n_i \qquad \text{(XXV, 1—6)}$$

sau

$$\sigma = \sum_i \sigma_i, \qquad \text{(XXV, 1—7)}$$

în care conductivitatea individuală a purtătorului de sarcină de tip i, σ_i, este dată de relația :

$$\sigma_i = n_i e z_i u_i. \qquad \text{(XXV, 1—8)}$$

Numărul de transport al purtătorului de sarcină de tip i, t_i, se definește prin relația:

$$t_i = \frac{\sigma_i}{\sigma} \qquad \text{(XXV, 1—9)}$$

și exprimă fracția din cantitatea totală de electricitate ce trece prin conductor, transportată de către acesta.

2. DETERMINAREA NUMERELOR DE TRANSPORT ÎN CONDUCTORII IONICI

Numerele de transport ale ionilor în conductorii solizi pot fi determinate știind că, potrivit legilor lui Faraday, între cantitatea de substanță M depusă pe electrozi, intensitatea curentului I și timpul de electroliză t există relația:

$$M = \frac{A}{n\mathcal{F}} It, \qquad \text{(XXV, 2—1)}$$

în care A reprezintă masa atomică a elementului ce se depune, n valența sa, iar $\mathcal{F}$ numărul lui Faraday $\left(\mathcal{F} = 96\,494 \frac{\text{coulomb}}{\text{echivalent gram}}\right)$.

Procedeele experimentale pentru determinarea numerelor de transport în conductorii ionici se bazează pe o metodă elaborată de către Tubandt și colaboratorii[1]. Pentru determinarea numerelor de transport ale purtătorilor de curent în α-AgI, s-a utilizat o celulă descrisă schematic în figura XXV—1[2]. Trei pastile cilindrice de α-AgI, *I*, *II* și *III*, în prealabil cîntărite, au fost presate între electrozii în prealabil cîntăriți ai celulei de electroliză. În circuitul celulei a fost introdus și un culometru cu argint. După electroliză s-au recîntărit atît pastilele cît și electrozii, și s-a determinat cantitatea de argint depusă în culometru. S-a constatat că pastilele nu au suferit modificări de greutate, iar anodul de argint a pierdut în greutate o cantitate ce s-a depus pe catodul de platină. Aceeași cantitate de argint s-a depus în culometru. Pe baza acestor rezultate, se poate conchide că α-AgI prezintă cu exclusivitate conductibilitate cationică

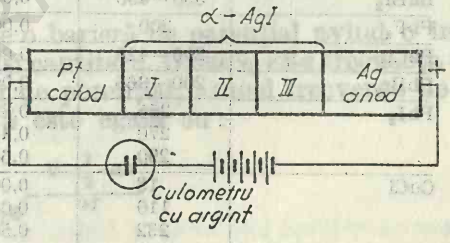


Fig. XXV—1. — Schița celulei folosită de către Tubandt pentru determinarea numerelor de transport în α-AgI la 150°C.

[1] C. Tubandt, E. Rindtorff, W. Jost, *Z. anorg. Chem.*, 165, 195 (1927); K. Hauffe, op. cit., p. 57.

[2] A.L.G. Rees, op. cit., p. 86.

TABLOUL XXV—2

Numere de transport în conductori ionici și mlești

Sarea	Temperatura °C	t_+	t_-	t_e
NaF	550	1,00	0,00	—
	600	0,92	0,08	—
	625	0,86	0,14	—
NaCl	400	1,00	0,00	—
	500	0,98	0,02	—
	600	0,95	0,05	—
	625	0,93	0,07	—
NaBr	435	0,96	0,04	—
	600	0,83	0,017	—
KCl	435	0,96	0,04	—
	500	0,94	0,06	—
	550	0,92	0,08	—
KBr	605	0,5	0,5	—
	660	0,4	0,6	—
KI	610	0,9	0,1	—
AgBr	20	1,00	0,00	0,00
	200—300	1,00	0,00	0,00
AgCl	20	1,00	0,00	0,00
	200—350	1,00	0,00	0,00
α-AgI	150—400	1,00	0,00	0,00
α-Ag_2S	Peste 180	0,01	0,00	0,99
α-Ag_2HgI_4	65	Ag^+ 0,94 Hg^{2+} 0,06	0,00	0,00
BaF_2	500	0,00	1,00	0,00
$BaCl_2$	400—700	0,00	1,00	0,00
$BaBr_2$	350—450	0,00	1,00	0,00
PbF_2	200	0,00	1,00	0,00
$PbCl_2$	200—425	0,00	1,00	0,00
$PbBr_2$	200—365	0,00	1,00	0,00
PbI_2	255	0,39	0,61	0,00
	270	0,45	0,55	0,00
	290	0,68	0,32	0,00
CuCl	18	0,00	0,00	1,00
	110	0,03	0,00	0,97
	232	0,50	0,00	0,50
	300	0,98	0,00	0,02
	366	1,00	0,00	0,00
γ—CuBr	27	0,00	0,00	1,00
	223	0,14	0,00	0,86
	299	0,87	0,00	0,13
	390	1,00	0,00	0,00
β—CuBr	395—445	1,00	0,00	0,00
γ—CuI	200	0,00	0,00	1,00
	306	0,32	0,00	0,68
	358	0,84	0,00	0,16
	400	1,00	0,00	0,00
Cu_2O	1000	0,00	0,00	1,00

t_+, t_- t_e reprezintă numerele de transport ale cationilor, anionilor și, respectiv, electronilor.

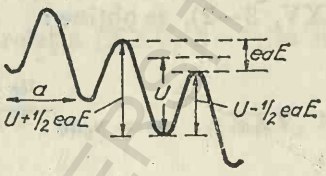
BCU IAȘI / CENTRU VECHI / LIBRARY

($t_{Ag}^{+} = 1$). În tabloul XXV—2 sînt redate numerele de transport ale purtătorior de sarcină în cîteva săruri și oxizi, obținute atît prin metoda lui Tubandt, cît și printr-o metodă elaborată de Wagner[1] și colaboratorii pentru conductori micști (ionici și electronici) preponderent electronici[2].

3. CONDUCTIBILITATEA IONICĂ

Potrivit celor arătate în paragraful XXV—1, într-un conductor ionic, fiecare ion contribuie la conductivitatea totală cu o cantitate egală cu produsul dintre această mărime și numărul de transport (formula

Fig. XXV—2. — Diagrama energiei potențiale în funcție de distanță într-un șir unidimensional de atomi interstițiali sau vacanțe, sub acțiunea unui cîmp electric E.



(XXV, 1 — 9)). denumită *conductivitate ionică*. Ne propunem în continuare să găsim semnificația cinetico-corpusculară a conductivității ionice. Ca și difuzia ionilor, conductivitatea ionică este condiționată de deplasarea ionilor interstițiali și a vacanțelor, cu singura diferență că bariera de potențial pentru difuzie (fig. XXIV—7) își modifică înălțimea în prezența unui cîmp electric E, după cum se arată în figura XXV—2 [3]. Din examinarea figurii rezultă că pentru deplasarea ionilor în sensul cîmpului aplicat, înălțimea barierei de potențial scade față de valoarea U din absența cîmpului cu cantitatea $\frac{1}{2} eaE$. Corespunzător, pentru deplasarea în sens contrar, un ion trebuie să escaladeze o barieră de potențial avînd o înălțime ce depășește valoarea U cu aceeași cantitate. Dacă ν_0 este frecvența ciocnirilor unui ion de pereții barierei de potențial, atunci frecvența de salt a acestuia într-o poziție adiacentă este egală cu:

$$\nu_0 e^{-\frac{U-\frac{1}{2}eaE}{kT}}$$

pentru deplasarea în sensul cîmpului aplicat, sau cu:

$$\nu_0 e^{-\frac{U+\frac{1}{2}eaE}{kT}}$$

---

[1] H. DÜNWALD, C. WAGNER, Z. *phys. Chem.*,(B), 22, 212 (1933); K. NAGEL, C. WAGNER, ibidem, 25, 71 (1943); J. GUNDERMANN, C. WAGNER, ibidem, 37, 155 (1937).

[2] F. STONE, în „Himia tverdogo sostoianiа", pod redakției V. GARNERA, Moskva, 1961, p. 50.

[3] F. STONE, op. cit., p. 45—47.

pentru deplasarea în sens contrar. Vitezele de deplasare ale unui ion în sensul cîmpului aplicat, v_d, şi în sens invers, v_i, vor fi date de relaţiile:

$$v_d = \nu_0 a e^{-\frac{U-\frac{1}{2}eaE}{kT}}, \qquad \text{(XXV, 3—1)}$$

$$v_i = \nu_0 a e^{-\frac{U+\frac{1}{2}eaE}{kT}}. \qquad \text{(XXV, 3—2)}$$

Corespunzător, viteza rezultantă de deplasare în sensul cîmpului aplicat v poate fi exprimată ca diferenţa $v_d - v_i$. Ţinînd seama de relaţiile (XXV, 3—1) şi (XXV, 3—2), se obţine:

$$v = \nu_0 a e^{-\frac{U-\frac{1}{2}eaE}{kT}} - \nu_0 a e^{-\frac{U+\frac{1}{2}eaE}{kT}} \qquad \text{(XXV, 3—3)}$$

sau

$$v = \nu_0 a e^{-\frac{U}{kT}} 2 \operatorname{sh} \frac{eaE}{2kT}. \qquad \text{(XXV, 3—4)}$$

Experienţa arată că pentru domeniile de valori ale temperaturii şi cîmpului electric ce pot fi practic realizate, $\frac{eaE}{2kT} \ll 1$, aşa încît

$$\operatorname{sh} \frac{eaE}{2kT} \simeq \frac{eaE}{2kT}. \qquad \text{(XXV, 3—5)}$$

Ţinînd seama de acest rezultat, expresia (XXV, 3—4) ia forma:

$$v = \frac{\nu_0 a^2 eE}{kT} e^{-\frac{U}{kT}}. \qquad \text{(XXV, 3—6)}$$

În ipoteza că valenţa ionilor ce se deplasează în cîmp este egală cu unitatea, potrivit relaţiei (XXV, 1—8), conductivitatea ionică este dată de relaţia:

$$\sigma = n e u, \qquad \text{(XXV, 3—7)}$$

în care n este numărul de ioni interstiţiali sau de vacanţe pe unitatea de volum, iar e reprezintă sarcina electronului. Ţinînd seama de definiţia mobilităţii ionului, cu ajutorul relaţiei (XXV, 3—6), se obţine:

$$u = \frac{\nu_0 a^2 e}{kT} e^{-\frac{U}{kT}}. \qquad \text{(XXV, 3—8)}$$

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Introducînd corecţia de expansiune termică pentru energia U, se obţine următoarea expresie pentru mobilitatea ionului:

$$u = C \frac{\nu_0 a^2 e}{kT} e^{-\frac{U}{kT}}, \qquad \text{(XXV, 3—9)}$$

în care U este înălţimea barierei de potenţial a difuziei la 0°K iar constanta C este dată de expresia:

$$C = e^{-\frac{\alpha V_0}{k}\frac{dU}{dV}}. \qquad \text{(XXV, 3—10)}$$

Ţinînd seama de expresia (XXV, 3—9), relaţia (XXV, 3—7) ia forma:

$$\sigma = \frac{n \nu_0 a^2 C e^2}{kT} e^{-\frac{U}{kT}}. \qquad \text{(XXV, 3—11)}$$

În cazul cînd conductibilitatea electrică este condiţionată de deplasarea în cîmp a ionilor interstiţiali, $\sigma = \sigma_i$ şi $n = n^i$, n^i fiind numărul ionilor interstiţiali pe unitatea de volum. În asemenea condiţii, ţinînd seama de relaţia (XXIII, 4—59), expresia (XXV, 3—11) ia forma particulară:

$$\sigma_i = B^i \gamma^i C^i \sqrt{n n_i}\, \nu_0 a^2 \frac{e^2}{kT} e^{-\frac{U^i}{kT}} e^{-\frac{E^i}{2kT}}, \qquad \text{(XXV, 3—12)}$$

în care n reprezintă numărul de ioni capabili să se deplaseze în poziţii interstiţiale pe unitatea de volum, iar n_i numărul poziţiilor interstiţiale pe unitatea de volum.

Procedînd în mod analog, prin particularizarea relaţiei (XXV, 3—11), pentru conductibilitatea prin vacanţe, ţinînd seama de relaţia (XXIII, 4—60), se obţine:

$$\sigma_h = B^h \gamma^h C^h n \nu_0 a^2 \frac{e^2}{kT} e^{-\frac{U^h}{kT}} e^{-\frac{E^h}{2kT}}, \qquad \text{(XXV, 3—13)}$$

în care n reprezintă numărul de ioni ce pot genera vacanţe pe unitatea de volum.

Formulele obţinute au forma generală:

$$\sigma = \sigma_0 e^{-\frac{W}{kT}}. \qquad \text{(XXV, 3—14)}$$

În cazul conductibilităţii prin ioni interstiţiali, energia de activare a conductivităţii W are forma:

$$W = W^i = U^i + \frac{1}{2} E^i. \qquad \text{(XXV, 3—15)}$$

BCU IAŞI CENTRALA UNIVERSITARĂ LIBRARY

Corespunzător, în cazul conductibilității prin vacanțe :

$$W = W^h = U^h + \frac{1}{2} E^h. \qquad \text{(XXV, 3—16)}$$

În cazul difuziei ionilor în compuși de tip A^+B^-, printr-un raționament similar cu cel dezvoltat în vederea stabilirii relației (XXIV, 3—6), ținînd seama că probabilitățile de formare a componentelor difuzante $\frac{\overset{*}{N}{}^i}{N} = \frac{\overset{*}{n}{}^i}{n}$ și $\frac{\overset{*}{N}{}^h}{N} = \frac{\overset{*}{n}{}^h}{n}$ sînt date de relațiile (XXIII, 4—59) și (XXIII, 4 — 60), și operînd corecția de expansiune termică a barierei de potențial U, se obțin pentru $z = 6$ următoarele expresii ale dependenței coeficientului de difuzie de temperatură :

$$D^i = B^i \gamma^i C^i \sqrt{\frac{n_i}{n}}\, \nu_0 a^2 e^{-\frac{U^i}{kT}} e^{-\frac{E^i}{2kT}},$$

$$D^h = B^h \gamma^h C^h \nu_0 a^2 e^{-\frac{U^h}{kT}} e^{-\frac{E^h}{2kT}}. \qquad \text{(XXV, 3—17)}$$

Prin comparația acestora cu expresiile (XXV, 3—12) și (XXV, 3—13), rezultă următoarea relație între conductibilitatea ionică și coeficientul de difuzie :

$$\frac{\sigma_i}{D^i} = \frac{\sigma_h}{D^h} = \frac{\sigma}{D} = \frac{ne^2}{kT}, \qquad \text{(XXV, 3—18)}$$

cunoscută în literatură ca *relația lui Einstein* [1].

Datele experimentale referitoare la variația conductivității electrice cu temperatura, arată că relațiile (XXV, 3—12) și (XXV, 3—13)

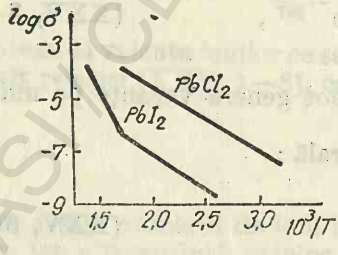


Fig. XXV—3. — Dependența conductivității electrice a $PbCl_2$ și PbI_2 de temperatură.

de forma generală $\sigma = \sigma_0 e^{-\frac{Q}{RT}}$, sînt verificate în mod satisfăcător în domeniul valorilor ridicate ale temperaturii. Pentru exemplificare, în figura XXV—3 [2] se redau sub formă grafică rezultatele referitoare la dependența

[1] A. Einstein, *Ann. Phys.*, **17**, 549 (1905).
[2] A. L. G. Rees, op. cit., p. 87.

conductivității electrice a clorurii și iodurii de plumb de temperatură, în coordonatele log σ, $\frac{1}{T}$. Cele două drepte ce se obțin în cazul iodurii de plumb atestă faptul că, în acest compus, purtătorii de sarcină sînt atît anionii cît și cationii. La temperaturi joase (pentru halogenurile alcaline sub 500°C) valorile conductivității electrice nu sînt reproductibile de la probă la probă, fiind sensibile la cantitățile mici de impurități, precum și la imperfecțiunile introduse în timpul prelucrării termice a cristalelor.

Relația lui Einstein a fost de asemenea verificată experimental, în cazul a numeroși compuși ionici. În figura XXV—4[1] se redă dependența coeficientului de autodifuzie al sodiului într-un monocristal al clorurii de sodiu, de temperatură. Coeficientul de autodifuzie al sodiului a fost determinat aplicînd metoda izotopilor radioactivi cu ajutorul izotopului ^{24}Na. La temperaturi ridicate, se observă că valorile experimentale coincid cu cele calculate din valorile conductivității electrice. Investigații experimentale similare au fost întreprinse și asupra monocristalelor de NaBr și KCl[1].

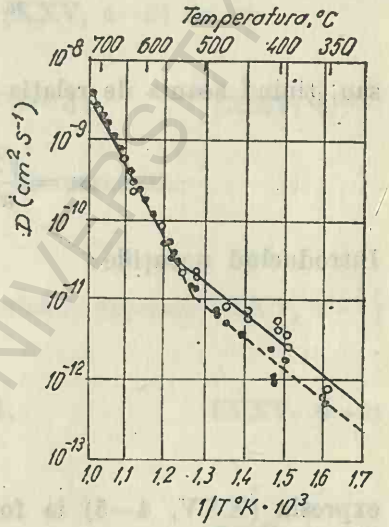


Fig. XXV—4. — Dependența coeficientului de autodifuzie al sodiului de temperatură:
O — valori măsurate nemijlocit;
● valori calculate din conductivitate.

4. CALCULUL CONCENTRAȚIEI ELECTRONILOR ÎN CONDUCTORI ELECTRONICI

După cum rezultă din formula (XXV, 1—8), stabilirea semnificației microfizice a conductivității electrice implică calcule cinetico-corpusculare ale numărului purtătorilor de sarcină pe unitatea de volum. Ne propunem, în continuare, stabilirea unei formule generale pentru calculul concentrației electronilor de conductibilitate, valabilă atît pentru semiconductori cît și pentru conductori metalici. În acest scop, să observăm că ținînd seama de semnificațiile funcției de distribuție Fermi-Dirac $f(\varepsilon)$ și a densității stărilor (XXII, 6—127), numărul de electroni pe unitatea de volum avînd valori ale energiei cuprinse între ε și $\varepsilon + d\varepsilon$, va fi dat de expresia[2]:

$$dn_\varepsilon = 2f(\varepsilon)\, g(\varepsilon)\, d\varepsilon\ , \qquad \text{(XXV, 4—1)}$$

în care

$$g(\varepsilon) = \frac{\rho(\varepsilon)}{V}. \qquad \text{(XXV, 4—2)}$$

[1] F. Stone, op. cit., p. 52.
[2] A. I. Anselm, op. cit., p. 202.

Ținînd seama de relația (XXII, 6—129), pentru $g = 1$, relația (XXV, 4—2) ia forma:

$$g(\varepsilon) = \frac{\sqrt{2}}{2\pi^2} \frac{\overset{*}{m}{}^{3/2}}{\hbar^3} \varepsilon^{1/2}. \qquad \text{(XXV, 4—3)}$$

Prin integrarea expresiei (XXV, 4—1), se obține concentrația electronilor, n:

$$n = 2\int_0^\infty f(\varepsilon)\, g(\varepsilon)\, \mathrm{d}\varepsilon \qquad \text{(XXV, 4—4)}$$

sau, ținînd seama de relația (XXV, 4—3), rezultă:

$$n = \frac{\sqrt{2}}{\pi^2} \frac{\overset{*}{m}{}^{3/2}}{\hbar^3} \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{1/2}\mathrm{d}\varepsilon}{\mathrm{e}^{\frac{\varepsilon-\varepsilon_F}{kT}}+1}. \qquad \text{(XXV, 4—5)}$$

Introducînd notațiile:

$$x = \frac{\varepsilon}{kT},$$

$$z = \frac{\varepsilon_F}{kT},$$

expresia (XXV, 4—5) ia forma:

$$n = \frac{\sqrt{2}}{\pi^2} \frac{(\overset{*}{m}kT)^{3/2}}{\hbar^3} \int_0^\infty \frac{x^{1/2}\mathrm{d}x}{\mathrm{e}^{x-z}+1}. \qquad \text{(XXV, 4—6)}$$

Aceasta este formula căutată. Integrala $\int_0^\infty \frac{x^p\,\mathrm{d}x}{\mathrm{e}^{x-z}+1}$ a fost tabelată pentru diferite valori întregi și fracționare ale exponentului p [1].

După cum vom arăta în paragraful următor, integralele ce figurează în expresiile (XXV, 4—5) și (XXV, 4—6) pot fi evaluate cu ușurință în două cazuri limită, și anume:

— cazul gazului electronic nedegenerat, pentru care $\mathrm{e}^{-\frac{\varepsilon_F}{kT}} \gg 1$, condiție satisfăcută în semiconductorii nedegenerați;

— cazul gazului electronic degenerat, pentru care $\mathrm{e}^{\frac{\varepsilon_F}{kT}} \gg 1$, condiție satisfăcută în solidele metalice.

[1] T. Mc Dougall, E. C. Stoner, *Phil. Trans. Roy. Soc.*, A 237, 350 (1938).
F. Rhodes, *Proc. Roy. Soc.*, A 204, 396 (1950).
A. C. Beer, M. N. Chase, P. F. Choquard, *Helv. Phys. Acta* 28, 529 (1955).

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Pentru exemplificare, să considerăm condiția de nedegenerare $e^{-\frac{\varepsilon_F}{kT}} \gg 1$. Pe baza acestei condiții, funcția de distribuție Fermi-Dirac (XXII, 6—108) ia forma:

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon-\varepsilon_F}{kT}}+1} \simeq e^{\frac{\varepsilon_F}{kT}} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} = Ae^{-\frac{\varepsilon}{kT}}, \qquad \text{(XXV, 4—7)}$$

care coréspunde unei funcții de distribuție Maxwell-Boltzmann. Ținînd seama de acest din urmă rezultat, relația (XXV, 4—5) devine:

$$n = \frac{\sqrt{2}}{\pi^2} \frac{\overset{*}{m}{}^{3/2}}{\hbar^3} \int_0^\infty Ae^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \varepsilon^{1/2}\, d\varepsilon. \qquad \text{(XXV, 4—8)}$$

Pentru integrare, să operăm schimbarea de variabilă:

$$\varepsilon^{1/2} = x.$$

În asemenea condiții, după efectuarea calculelor, expresia (XXV, 4—8) ia forma:

$$n = \frac{(2\pi \overset{*}{m} kT)^{3/2}}{4\pi^3\hbar^3} A, \qquad \text{(XXV, 4—9)}$$

de unde:

$$A = \frac{4\pi^3\hbar^3 n}{(2\pi \overset{*}{m} kT)^{3/2}}. \qquad \text{(XXV, 4—10)}$$

Deoarece, potrivit celor înainte arătate,

$$A = e^{\frac{\varepsilon_F}{kT}}, \qquad \text{(XXV, 4—11)}$$

rezultă că:

$$\varepsilon_F = kT \ln \frac{4\pi^3\hbar^3 n}{(2\pi \overset{*}{m} kT)^{3/2}}. \qquad \text{(XXV, 4—12)}$$

Condiția de nedegenerare:

$$e^{-\frac{\varepsilon_F}{kT}} = \frac{1}{A} = \frac{(2\pi \overset{*}{m} kT)^{3/2}}{4\pi^3\hbar^3 n} \gg 1 \qquad \text{(XXV, 4—13)}$$

presupune valori mari ale masei efective și temperaturii, precum și valori mici ale concentrației purtătorilor. La temperatura camerei, pentru $\overset{*}{m} \simeq 10^{-27}$ g

și $n \simeq 10^{17}$ cm^{-3}, se obține $\frac{1}{A} \simeq 300$, deci condiția (XXV, 4—13) este îndeplinită. Concentrația limită a purtătorilor, în aceleași condiții, pentru care $\frac{1}{A} \simeq 1$, are valoarea $n \simeq 10^{19}$ cm^{-3}.

Analiza expresiilor (XXV, 4—5) și (XXV, 4—6), pentru gazul electronic degenerat, urmează a fi prezentată în paragraful referitor la conductibilitatea metalelor.

5. SEMICONDUCTIBILITATEA

În capitolele XXII și XXIII au fost introduse noțiunile de semiconductibilitate intrinsecă și extrinsecă, iar în primul paragraf al acestui capitol noțiunea de semiconductibilitate, pe baza clasificării prezentate a conductorilor solizi. Dintre reprezentanții semiconductorilor intrinseci menționăm siliciul, germaniul, arseniura de galiu și seleniura de plumb. Reprezentanți ai semiconductorilor extrinseci sînt soluțiile solide anormale de elemente din grupele a III-a și a V-a a sistemului periodic în siliciu și germaniu (siliciu și germaniu dopați) [1]. Proprietăți similare prezintă compușii nestoechiometrici și dopați în general. Dintre aceștia, un interes aplicativ deosebit îl prezintă oxizii simpli (de exemplu Cu_2O și NiO) și micști, dintre care amintim feritele. Menționăm de asemenea semiconductorii organici reprezentați prin poliacene, poliacene chinoidice, ftalocianine, compuși azoaromatici, diferiți radicali aromatici, proteine etc.[2]. Ne propunem în continuare stabilirea semnificației cinetico-corpusculare a semiconductibilității, precum și prezentarea unor procedee experimentale pentru stabilirea naturii purtătorilor de sarcină în semiconductori.

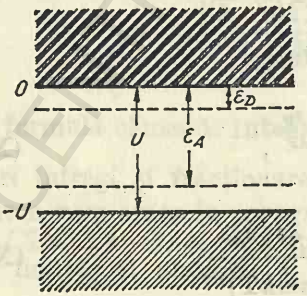


Fig. XXV—5. — Zonele periferice și nivelele adiționale într-un semiconductor impurificat.

Pentru a găsi dependența concentrației purtătorilor de sarcină în semiconductori de temperatură, se utilizează ecuația de neutralitate. În scopul stabilirii acestei ecuații, să considerăm un semiconductor impurificat, în care purtătorii de sarcină (electronii și găurile) provin atît din rețeaua de bază, cît și din impurități. În figura X XV—5 se redau schematic

[1] Introducerea controlată de impurități într-un corp solid poartă numele de dopaj.
[2] N. B. HANNAY, op. cit., p. 547.

zonele de valență și conducție, precum și nivelele donoare și acceptoare corespunzătoare impurităților. Să alegem originea energiilor la limita inferioară a zonei de conducție. Fie ε_D și ε_A, energiile corespunzătoare nivelelor adiționale donor și, respectiv, acceptor. Ca și electronii, găurile pozitive sînt fermioni. Funcția de distribuție Fermi-Dirac a găurilor $f^p(\varepsilon)$ (probabilitatea ca starea electronică să fie liberă) poate fi găsită pe baza relației evidente:

$$f(\varepsilon) + f^p(\varepsilon) = 1, \qquad \text{(XXV, 5—1)}$$

în care $f(\varepsilon)$ reprezintă funcția de distribuție Fermi-Dirac a electronilor. Ținînd seama de expresia (XXII, 6—108), se obține:

$$f^p(\varepsilon) = 1 - \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon-\varepsilon_F}{kT}} + 1} \qquad \text{(XXV, 5—2)}$$

sau

$$f^p(\varepsilon) = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_F-\varepsilon}{kT}} + 1}. \qquad \text{(XXV, 5—3)}$$

Ecuația de neutralitate avînd forma [1]:

$$\int_{\left(\substack{\text{zona de}\\ \text{conducție}}\right)} \frac{2g(\varepsilon)d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon-\varepsilon_F}{kT}} + 1} + \sum_{\left(\substack{\text{nivele}\\ \text{acceptoare}}\right)} \frac{1}{e^{\frac{-\varepsilon_A-\varepsilon_F}{kT}}} =$$

$$= \int_{\left(\substack{\text{zona de}\\ \text{valență}}\right)} \frac{2g(\varepsilon')d\varepsilon'}{e^{\frac{\varepsilon_F+U+\varepsilon'}{kT}} + 1} + \sum_{\left(\substack{\text{nivele}\\ \text{donoare}}\right)} \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_F+\varepsilon_D}{kT}} + 1}, \qquad \text{(XXV, 5—4)}$$

unde energia ε' este dată de expresia:

$$\varepsilon' = \frac{\hbar^2 k'^2}{2m_p},$$

m_p fiind masa efectivă a găurii pozitive, reflectă condiția de neutralitate a semiconductorului, potrivit căreia sarcina totală a electronilor din zona de conducție și nivelele acceptoare compensează sarcina totală a găurilor din zona de valență și nivelele donoare. Pentru sisteme formate din electroni și găuri, în condiții de nedegenerare, ținînd seama de cele arătate în paragraful anterior, ecuația de neutralitate ia

[1] A. I. Anselm, op. cit., p. 207.

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

forma:

$$A\frac{(2\pi m_e kT)^{3/2}}{4\pi^3\hbar^3}+\frac{n_A}{\frac{1}{A}e^{-\frac{\varepsilon_A}{kT}}+1}= \tag{XXV, 5—5}$$

$$=\frac{1}{A}\frac{(2\pi m_p kT)^{3/2}}{4\pi^3\hbar^3}e^{-\frac{U}{kT}}+\frac{n_D}{Ae^{\frac{\varepsilon_D}{kT}}+1},$$

în care m_e reprezintă masa efectivă a electronului, iar n_A şi n_D concentraţiile impurităţilor acceptoare şi donoare, exprimate în numere pe unitatea de volum. Ţinînd seama de relaţia (XXV, 4—11), concentraţiile n_e şi n_p ale electronilor din banda de conducţie şi ale găurilor din banda de valenţă vor fi date, respectiv, de expresiile:

$$n_e=\frac{(2\pi m_e kT)^{3/2}}{4\pi^3\hbar^3}e^{\frac{\varepsilon_F}{kT}}, \tag{XXV, 5—6}$$

$$n_p=\frac{(2\pi m_p kT)^{3/2}}{4\pi^3\hbar^3}e^{-\frac{U+\varepsilon_F}{kT}}. \tag{XXV, 5—7}$$

5.1. SEMICONDUCTIBILITATEA INTRINSECĂ

În cazul unui semiconductor intrinsec, expresia (XXV, 1—6) ia forma particulară:

$$\sigma=n_e e u_e+n_p e u_p, \tag{XXV, 5—8}$$

în care $n_e=n_p$, concentraţiile electronilor şi găurilor fiind date de expresiile (XXV, 5—6), respectiv (XXV, 5—7). Dependenţa mobilităţii purtătorilor de sarcină de temperatură poate fi stabilită ţinînd seama că această proprietate este determinată de împrăştierea electronilor şi găurilor pe vibraţiile reţelei. După cum vom arăta într-unul din paragrafele următoare, mobilitatea u a purtătorilor de sarcină ce suferă împrăştierea pe vibraţiile reţelei, este dată de expresia[1]:

$$u=\frac{e\lambda}{mv}, \tag{XXV, 5—9}$$

în care atît liberul parcurs mijlociu al unui purtător, λ, cît şi viteza sa termică, v, depind de temperatură. Extrapolînd rezultatele obţinute din teoria cinetică a gazelor obişnuite, la gazul electronic sau de găuri, liberul parcurs mijlociu poate fi pus sub forma:

$$\lambda\simeq\frac{1}{n_i\pi x^2}, \tag{XXV, 5—10}$$

[1] I. I. Petrovskii, „Electronnaia teoria poluprovodnikov", Minsk, 1964, p. 122.

în care n_i reprezintă numărul de ioni reticulari pe unitatea de volum, iar $\overline{x^2}$ media pătratului deplasării unui ion al rețelei față de poziția sa de echilibru. Potrivit principiului echipartiției energiei, energia potențială mijlocie a unui oscilator, $\frac{b\overline{x^2}}{2}$ (b fiind constanta forței elastice), este egală cu $\frac{kT}{2}$,

$$\frac{b\overline{x^2}}{2} = \frac{kT}{2}, \qquad \text{(XXV, 5—11)}$$

astfel încît $\overline{x^2} \propto T$. Ținînd seama de acest rezultat și de relația (XXV, 5—10), rezultă:

$$\lambda \propto \frac{1}{T}. \qquad \text{(XXV, 5—12)}$$

În ce privește viteza medie termică a purtătorilor de sarcină, aceasta este direct proporțională cu rădăcina pătrată a temperaturii absolute

$$v \propto (T)^{1/2}. \qquad \text{(XXV, 5—13)}$$

Pe baza relațiilor (XXV, 5—9), (XXV, 5—12) și (XXV, 5—13), urmează că:

$$u \propto \frac{1}{T^{\frac{3}{2}}}. \qquad \text{(XXV, 5—14)}$$

Un calcul riguros al mobilității purtătorilor de sarcină ce suferă împrăștiere pe vibrațiile rețelei, efectuat de către Seitz [1] pentru cristalele nepolare (siliciu, germaniu), a condus la expresia:

$$u = \frac{2^{1/2}6^{1/3}N^{1/3}e\hbar^2k^2\Theta_D^2M}{4\pi^{5/6}m^{*5/2}C^2(kT)^{3/2}}, \qquad \text{(XXV, 5—15)}$$

în care Θ_D reprezintă temperatura caracteristică Debye, M masa celulei elementare, iar constanta C, avînd dimensiunile unei energii, poate fi calculată cu ajutorul relației aproximative:

$$C \approx \frac{\hbar^2}{2ma^2}, \qquad \text{(XXV, 5—16)}$$

unde m este masa electronului, iar a perioada rețelei. Pentru $a \simeq 10^{-8}$ cm, se obține $C \simeq 5$ eV.

[1] F. Seitz, *Phys. Rev.*, 73, 549 (1948).

Calcule similare ale mobilității purtătorilor de sarcină în semiconductori nepolari au fost efectuate de către Bardeen și Shockley[1].

Pentru a stabili poziția nivelului Fermi în semiconductorii intrinseci, să observăm că expresia (XXV, 5—5) pentru $n_A = n_D = 0$, ia următoarea formă simplă:

$$A = \left(\frac{m_p}{m_e}\right)^{3/4} e^{-\frac{U}{2kT}}. \qquad \text{(XXV, 5—17)}$$

Ținînd seama de expresiile (XXV, 4—11) și (XXV, 5—17), urmează că:

$$\varepsilon_F = -\frac{U}{2} + \frac{3}{4} kT \ln \frac{m_p}{m_e}. \qquad \text{(XXV, 5—18)}$$

Aceasta este formula căutată care redă poziția nivelului Fermi în semiconductorii intrinseci. Pentru $m_p = m_e$,

$$\varepsilon_F = -\frac{U}{2}, \qquad \text{(XXV, 5—19)}$$

adică nivelul Fermi al semiconductorilor intrinseci se găsește la jumătatea porțiunii de energii interzise dintre banda de valență și banda de conducție. Avînd în vedere că $\frac{3}{4} kT \ln \frac{m_p}{m_e} < \frac{U}{2}$, urmează că relația (XXV, 5—19) este practic general valabilă.

Ținînd seama de relația (XXV, 5—19), expresiile (XXV, 5—6) și (XXV, 5—7) devin:

$$n_e = \frac{(2\pi m_e kT)^{3/2}}{4\pi^3\hbar^3} e^{-\frac{U}{2kT}}, \qquad \text{(XXV, 5—20)}$$

$$n_p = \frac{(2\pi m_p kT)^{3/2}}{4\pi^3\hbar^3} e^{-\frac{U}{2kT}}. \qquad \text{(XXV, 5—21)}$$

Introducînd acum în relația (XXV, 5—8), expresiile (XXV, 5—20) și (XXV, 5—21), precum și expresii ale mobilității avînd formele (XXV, 5—14) sau (XXV, 5—15), se obține:

$$\sigma = \sigma_0 e^{-\frac{U}{2kT}}, \qquad \text{(XXV, 5—22)}$$

în care atît factorul preexponențial, σ_0, cît și energia de activare a conductibilității, $\frac{U}{2}$, au semnificații cunoscute. Formula (XXV, 5—22) permite determinarea intervalului de energii interzise între banda de

[1] J. Bardeen, W. Shockley, *Phys. Rev.*, 80, 72 (1950).

BCU IASI CENTRALA UNIVERSITARA

valență și banda de conducție a unui semiconductor intrinsec, U, din măsurători de conductivitate în funcție de temperatură. Cîteva din rezultatele astfel obținute sînt redate în tabloul XXV—3 [1].

TABLOUL XXV—3

Valorile porțiunii de energii interzise dintre banda de valență și banda de conducție, U, pentru cîțiva semiconductori intrinseci

Semiconductor	U, eV	Semiconductor	U, eV
Diamant	6—7	Cu_2O	1,4—1,8
Siliciu	1,1	ZnO	2,2
Germaniu	0,7	Fe_2O_3	2,3
Staniu cenușiu	0,1	PbTe	0,63

Înmulțirea expresiilor (XXV, 5—20) și (XXV, 5—21) conduce la relația generală:

$$n_e n_p = \frac{(2\pi m_e kT)^{3/2}}{4\pi^3\hbar^3} \frac{(2\pi m_p kT)^{3/2}}{4\pi^3\hbar^3} e^{-\frac{U}{kT}}, \qquad \text{(XXV, 5—23)}$$

care reprezintă legea acțiunii maselor aplicată echilibrului de generare—recombinare a electronilor și găurilor. Cum $n_e = n_p = n_i$ (n_i reprezentînd concentrația electronilor din banda de conducție sau a găurilor din banda de valență în semiconductorul intrinsec), din relația (XXV, 5—23) se obține:

$$n_i = \frac{[2\pi(m_e m_p)^{1/2} kT]^{3/2}}{4\pi^3\hbar^3} e^{-\frac{U}{2kT}} \qquad \text{(XXV, 5—24)}$$

sau, introducînd notația:

$$\frac{[2\pi(m_e m_p)^{1/2} kT]^{3/2}}{4\pi^3\hbar^3} = n_0, \qquad \text{(XXV, 5—25)}$$

rezultă în final:

$$n_i = n_0 e^{-\frac{U}{2kT}}. \qquad \text{(XXV, 5—26)}$$

Pentru $m_e = m_p = 9 \cdot 10^{-28}$ g și $T = 294°K$, aplicarea relației (XXV, 5—25), conduce la $n_0 = 2{,}44 \cdot 10^{19}$ cm^{-3}.

5.2. SEMICONDUCTIBILITATEA EXTRINSECĂ

Să considerăm acum cazul unui semiconductor extrinsec de tip n cu impurități donoare ($n_A = 0$) și pentru care $U \gg \varepsilon_D$. În asemenea condiții, din expresia (XXV, 5—5) se obține:

$$\frac{(2\pi m_e kT)^{3/2}}{4\pi^3\hbar^3} A\left(A e^{\frac{\varepsilon_D}{kT}} + 1\right) = n_D. \qquad \text{(XXV, 5—27)}$$

[1] Ch. Kittel, op. cit., p. 366.

BCU SIBIU CENTRALA UNIVERSITARA LIBRARY

Menţinînd ipoteza de nedegenerare $A \ll 1$, să particularizăm acest rezultat pentru cazul în care $Ae^{\frac{\varepsilon_D}{kT}} \gg 1$ sau $\varepsilon_D \gg kT$. Se obţine astfel:

$$A = \frac{(2\pi\hbar)^{3/2} n_D^{1/2}}{\sqrt{2}(2\pi m_e kT)^{3/4}} e^{-\frac{\varepsilon_D}{2kT}}. \qquad \text{(XXV, 5—28)}$$

Ţinînd seama de relaţiile (XXV, 4—11) şi (XXV, 5—28), rezultă:

$$\varepsilon_F = -\frac{\varepsilon_D}{2} + \frac{1}{2} kT \ln \frac{(2\pi\hbar)^3 n_D}{2(2\pi m_e kT)^{3/2}}. \qquad \text{(XXV, 5—29)}$$

Pentru $n_D = 10^{17}$ cm^{-3}, $m_e = 10^{-27}$ g şi $T = 300°$K, termenul al doilea din membrul drept al relaţiei (XXV, 5—29) este de ordinul de mărime al cantităţii kT. Ţinînd seama de acest rezultat, urmează că, potrivit relaţiei (XXV, 5—29), nivelul Fermi se găseşte la jumătatea distanţei dintre nivelul donor şi limita inferioară a benzii de conducţie. Pe baza expresiei (XXV, 4—8) şi a relaţiei (XXV, 5—28), rezultă următoarea formulă de calcul pentru concentraţia electronilor de conductibilitate:

$$n = \frac{2^{1/2}(2\pi m_e kT)^{3/4} n_D^{1/2}}{(2\pi\hbar)^{3/2}} e^{-\frac{\varepsilon_D}{2kT}}. \qquad \text{(XXV, 5—30)}$$

Particularizarea expresiei (XXV, 5—27) cu $A \ll 1$ pentru $Ae^{\frac{\varepsilon_D}{kT}} \ll 1$, conduce la relaţia:

$$A = \frac{4\pi^3\hbar^3 n_D}{(2\pi m_e kT)^{3/2}}. \qquad \text{(XXV, 5—31)}$$

Ţinînd seama de legătura dintre constanta A şi nivelul Fermi (XXV,4—11) se obţine:

$$\varepsilon_F = kT \ln \frac{4\pi^3\hbar^3 n_D}{(2\pi m_e kT)^{3/2}}. \qquad \text{(XXV, 5—32)}$$

În ce priveşte concentraţia electronilor de conductibilitate din expresia (XXV, 5—27), se observă că, în cazul considerat, $Ae^{\frac{\varepsilon_D}{kT}} \ll 1$,

$$n = n_D, \qquad \text{(XXV, 5—33)}$$

rezultat explicabil avînd în vedere că valabilitatea condiţiei $Ae^{\frac{\varepsilon_D}{kT}} \ll 1$, pentru $A \ll 1$, implică de asemenea satisfacerea inegalităţii $\varepsilon_D \ll kT$.

Cît priveşte mobilitatea purtătorilor de sarcină în semiconductorii extrinseci, aceasta este determinată cu precădere de împrăştierea aces-

tora pe impurități. Pentru calculul mobilității, se poate utiliza relația (XXV, 5—9), în care:

$$\frac{\lambda}{v} = \tau. \qquad \text{(XXV, 5—34)}$$

Timpul τ poartă numele de *timp de relaxare*. Se obține astfel:

$$u = \frac{e}{m^*}\,\tau. \qquad \text{(XXV, 5—35)}$$

Pentru împrăștierea purtătorilor de sarcină electronici pe impuritățile ionizante, Conwell și Weisskopf (pe baza formulei de împrăștiere a lui Rutherford) au stabilit următoarea relație de calcul a timpului de relaxare[1]:

$$\tau = \frac{\varepsilon^2 m^* v^3}{2\pi n_I e^4} \frac{1}{\ln\left(1 + \dfrac{\varepsilon m^* v^2}{2e^2 n_I^{1/3}}\right)}, \qquad \text{(XXV, 5—36)}$$

în care n_I reprezintă concentrația ionilor ce împrăștie purtătorii de sarcină (pentru semiconductorii de tip n, $n_I = n_D$, iar pentru semiconductorii de tip p, $n_I = n_A$), avînd masa efectivă m^* și viteza termică v, în mediul solid de constantă dielectrică ε. Pe baza relațiilor (XXV, 5 — 35) și (XXV, 5 — 36) și neglijînd slaba dependență de viteză a timpului de relaxare, dată de funcția logaritmică, se obține:

$$u \propto v^3$$

și cum $v \propto T^{1/2}$,

$$u \propto T^{3/2}. \qquad \text{(XXV, 5—37)}$$

Să considerăm acum, pentru rigurozitate atît împrăștierea pe vibrațiile rețelei, cît și împrăștierea pe impurități. Cum liberul parcurs mijlociu este invers proporțional cu frecvența actelor de împrăștiere, pe baza relației (XXV, 5—9), obținem:

$$u_T \propto z_T^{-1}$$

și

$$u_I \propto z_I^{-1},$$

în care indicii T și I se referă la împrăștierea pe vibrațiile rețelei și pe impurități, iar z_T și z_I reprezintă frecvența actelor de împrăștiere prin mecanismele amintite. Ținînd seama de relațiile (XXV, 5—14) și (XXV, 5 — 37), precum și de faptul că frecvența totală z a actelor de împrăștiere

[1] E. Conwell, F. Weisskopf, *Phys. Rev.*, 69, 258 (1946).

este egală cu suma $z = z_T + z_I \propto \frac{1}{u}$, mobilitatea rezultată, u, poate fi pusă sub forma :

$$\frac{1}{u} = a\, T^{3/2} + b\, T^{-3/2}$$

sau

$$u = \frac{T^{3/2}}{aT^3 + b}. \qquad \text{(XXV, 5—38)}$$

Prin particularizarea relației (XXV, 5—38) pentru temperaturi ridicate și scăzute, se regăsesc relațiile (XXV, 5—14) și, respectiv, (XXV, 5—37). La temperaturi ridicate predomină deci împrăștierea purtătorilor de sarcină pe vibrațiile rețelei, iar la temperaturi moderate și joase, împrăștierea are loc cu precădere pe impurități. Curba $u = u(T)$, redată de ecuația (XXV, 5—38), trece printr-un maxim. Temperatura T_m corespunzătoare maximului se obține prin anularea derivatei $u(T)$. Rezultă astfel :

$$T_m = \left(\frac{b}{a}\right)^{1/3}.$$

Operînd în formulele stabilite transformările $n_D \to n_A$, $\varepsilon_D \to \varepsilon_A$ și $m_e \to m_p$, se obțin formulele analoage ce redau concentrația găurilor din banda de valență și mobilitatea acestora, în semiconductorii de tip p ($n_D = 0$). În ce privește poziția nivelului Fermi, rezultă că acesta se află la jumătatea distanței dintre limita superioară a benzii de valență și nivelul adițional acceptor.

Contribuția impurităților donoare la conductivitatea unui semiconductor extrinsec de tip n, σ_e, dată de expresia :

$$\sigma_e = n\, e\, u,$$

pe baza relațiilor (XXV, 5—30) și (XXV, 5—38), ia forma :

$$\sigma_e = C T^{3/4 - \alpha_1} e^{-\frac{\varepsilon_D}{2kT}}, \qquad \text{(XXV, 5—39)}$$

în care C este o constantă independentă de temperatură și exponentul α_1 ia valori cuprinse în intervalul dintre $-\frac{3}{2}$ și $+\frac{3}{2}$. În ce privește contribuția rețelei aceluiași semiconductor la valoarea conductivității (conductivitatea intrinsecă, σ_i), potrivit celor arătate în ultimele două paragrafe, aceasta este dată de expresia :

$$\sigma_i = (A\, T^{\frac{3}{2} - \alpha_1} + B\, T^{\frac{3}{2} - \alpha_2})\, e^{-\frac{U}{2kT}}, \qquad \text{(XXV, 5—40)}$$

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

în care A și B sînt constante independente de temperatură, constanta α_2 luînd valori cuprinse în același interval ca și constanta α_1. Conductivitatea totală a semiconductorului extrinsec de tip n considerată egală cu suma $\sigma_i + \sigma_e$, ia forma:

$$\sigma = \left(AT^{\frac{3}{2}-\alpha_1} + B^{\frac{3}{2}-\alpha_2}\right)e^{-\frac{U}{2kT}} + CT^{\frac{3}{4}-\alpha_1}e^{-\frac{\varepsilon_D}{2kT}} \quad \text{(XXV, 5—41)}$$

sau

$$\sigma = \sigma_0\, e^{-\frac{U}{2kT}} + \sigma_1\, e^{-\frac{\varepsilon_D}{2kT}}, \quad \text{(XXV, 5—41')}$$

în care variația factorilor preexponențiali σ_0 și σ_1 cu temperatura este neglijabilă în raport cu variația factorilor exponențiali cu temperatura. Expresii analoage se pot scrie și pentru conductivitatea totală a unui semiconductor extrinsec de tip p. Acestea se obțin operînd în termenul al doilea din sumele (XXV, 5—41) și (XXV, 5—41') modificările legate de trecerea de la impuritățile donoare la impuritățile acceptoare, înainte menționate.

La temperaturi joase, avînd în vedere că $U \gg \varepsilon_D$, primul termen din suma (XXV, 5—41') poate fi neglijat, astfel încît conductivitatea se reduce la doar componenta sa, σ_e, datorită impurităților. Creșterea temperaturii are drept consecință ionizarea treptată a impurităților donoare astfel încît, la o anumită temperatură T_i pentru care $\varepsilon_D = kT \ll U$, concentrația electronilor din banda de conducție devine egală cu concentrația impurităților donoare (în ipoteza că fiecare impuritate donoare generează cîte un singur electron de conductibilitate) sau un multiplu al acesteia și independentă de temperatură. Începînd de la temperatura T_i în sus, în intervalul de temperatură pentru care $kT_i < kT \ll U$, concentrația electronilor de conductibilitate fiind constantă, se poate evidenția doar o ușoară variație a conductivității cu temperatura, determinată de modificarea mobilității cu temperatura. Crescînd în continuare temperatura pînă la valori pentru care energia $2kT$ devine comparabilă cu lărgimea zonei interzise, U, conductivitatea începe din nou să varieze puternic cu temperatura. Fenomenul se datorește promovării electronilor din banda de valență în banda de conducție. În asemenea condiții, avînd în vedere că banda de valență conține un număr mai mare de electroni, în raport cu numărul electronilor de pe nivelele donoare, sumele (XXV,5—41) și (XXV, 5—41') se reduc la primul termen, variația conductivității cu temperatura fiind în acest caz exponențială.

Pe baza celor arătate, urmează că reprezentarea grafică $\left(\log \sigma, \frac{1}{T}\right)$ pentru un semiconductor extrinsec, cu un singur fel de impurități, are forma redată în figura XXV—6[1]. Segmentul de dreaptă ab corespunde semiconductibilității intrinseci avînd panta egală cu $\frac{U}{2{,}303 \times 2k}$, iar segmentul de dreaptă cd corespunde semiconductibilității prin impurități avînd panta egală cu $\frac{\varepsilon_D}{2{,}303\ 2k}$. Segmentul intermediar bc corespunde

[1] I. I. Petrovskii, op. cit., p. 129.

domeniului de temperaturi în care impuritățile sînt ionizate, astfel încît variația conductivității electrice cu temperatura redă variația mobilității purtătorilor de sarcină cu temperatura. Din pantele segmentelor *ab* și *cd*

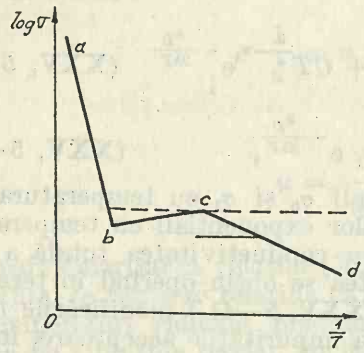


Fig. XXV—6. — Reprezentarea grafică a ecuației (XXV, 5—41′) în coordonatele $\left(\log\sigma, \frac{1}{T}\right)$.

se poate determina lărgimea zonei interzise U, precum și energia nivelului adițional ε_D (în cazul unui semiconductor de tip p, energia nivelului acceptor ε_A). În figura XXV—7 se redă curba experimentală $\left(\log\sigma, \frac{1}{T}\right)$ pentru siliciu dopat cu fosfor, după Pearson și Bardeen[1]. Datele experimentale se găsesc în acord mulțumitor cu prevederile teoriei. Din pantele celor două porțiuni liniare ale diagramei se găsesc:

$$U \simeq 1{,}12 \text{ eV}, \qquad \varepsilon_D = 0{,}09 \text{ eV}.$$

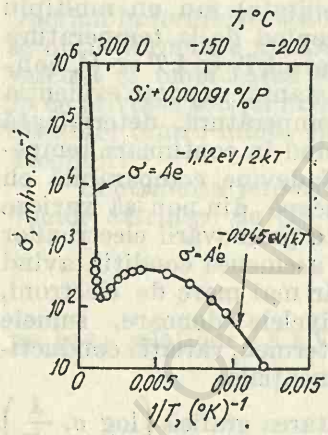


Fig. XXV—7. — Curba experimentală $\left(\log\sigma, \frac{1}{T}\right)$ pentru siliciu dopat cu fosfor.

În cazul semiconductorilor extrinseci de tip n, cu $\varepsilon_D \ll kT$, la temperaturi suficient de joase pentru manifestarea conductibilității intrinseci, toate impuritățile fiind ionizate, dependența conductivității de temperatură este similară cu cea care se înregistrează la metale. Aceasta oglindește de fapt dependența mobilității electronilor de temperatură.

În ce privește poziția nivelului Fermi în semiconductori, după cum s-a arătat, aceasta se determină cu ușurință în cazurile cînd conductibilitatea se datorește doar unei singure surse a purtătorilor de sarcină. În cazul general al existenței mai multor surse de purtători, problema stabilirii poziției nivelului Fermi este mai complicată, implicînd rezolvarea ecuației (XXV, 5—5) în raport cu A și utilizarea relației (XXV, 4—11). Fără a ne ocupa de această problemă în detaliu, vom menționa doar că

[1] G. L. Pearson, J. Bardeen, *Phys. Rev.*, **78**, 865 (1949); **77**, 303 (1950).

mărirea concentrației impurităților donoare determină deplasarea nivelului Fermi către banda de conducție, iar mărirea concentrației impurităților acceptoare „coboară" nivelul Fermi către banda de valență.

Un mecanism întrucitva deosebit al semiconductibilității se întîlnește la unii oxizi ai metalelor tranziționale, cu nivelul 3*d* incomplet ocupat. Calculul structurii zonale a metalelor tranziționale, ca și determinări experimentale ale lărgimii zonelor, au arătat că zona 3*d* este o zonă îngustă, acoperirea orbitalelor atomice fiind relativ redusă. În oxizi, distanței mai mari dintre ionii metalici îi corespunde un grad mai mic de acoperire a orbitalelor *d* și, ca atare, o zonă 3*d* și mai îngustă. Masa efectivă a purtătorilor de sarcină fiind invers proporțională cu lărgimea zonei, urmează că mobilitatea purtătorilor de sarcină în unii oxizi ai metalelor tranziționale are valori reduse. În afara zonei 3*d*, semnificative pentru structura zonală a oxizilor sînt zona 2*p*, provenind din nivelele O^{2-} (integral ocupată), și zona 4*s*, vacantă, a ionilor metalici. Cum zona 4*s* nu se suprapune peste zona 3*d*, parțial ocupată, aceasta din urmă trebuie să joace rolul zonei de conducție. Un exemplu de oxid semiconductor din această categorie îl constituie TiO_2 în care ionul Ti^{4+} are configurația d^0. Banda 3*d* poate fi populată parțial, conferind astfel conductibilitate electrică, sistemului la apariția unor impurități constituite din ioni Ti^{3+}, rezultați în urma unei slabe reduceri. În alți oxizi ca Fe_2O_3, Mn_2O_3, Cr_2O_3, CoO, NiO, nici nu se poate vorbi de o zonă 3*d*, purtătorii de sarcină ocupînd nivelele energetice localizate pe cationi. La temperatura camerei, rezistivitatea acestor corpuri în stare de înaltă puritate are valori relativ mari, de ordinul a $10^{10}\Omega$ cm[1]). Pentru ca oxidul de nichel, pe care-l vom considera pentru exemplificare, să prezinte valori mai mari ale conductivității, este necesară formarea unei perechi electron-gaură ($Ni^{+}-Ni^{3}$), care să se poată deplasa în rețea schimbînd electroni cu ionii de valență normală Ni^{2+}. Întrucît perechea electron-gaură poate să apară doar la temperaturi ridicate, pentru a mări conductibilitatea oxidului de nichel la temperatura camerei, aceasta se supune operațiilor de nestoechiometrizare prin care se creează poziții cationice vacante, sau dopaj cu Li_2O. În asemenea condiții, conductibilitatea oxidului de nichel este condiționată de deplasarea ionilor de Ni^{3+} prin intermediul ionilor de valență normală Ni^{2+} ai rețelei. În realitate, este vorba de un mecanism de conductibilitate prin intermediul transferului unei perechi electron-gaură. Într-adevăr, un electron din ionul Ni^{2+} în cîmpul mai puternic al ionului Ni^{3+}, este atras de către acesta, transformîndu-l într-un ion Ni^{2+}, iar ionul de proveniență se transformă în Ni^{3+}. Mecanismul prezentat, al semiconductibilității prin salturi electronice între ioni vecini ce ocupă poziții cristalografice echivalente, este cunoscut în literatură ca mecanism „hopping"[2]).

6. CRITERII EXPERIMENTALE PENTRU STABILIREA TIPULUI DE SEMICONDUCTIBILITATE

Măsurătorile de conductivitate electrică nu sînt suficiente pentru precizarea naturii purtătorilor de sarcină în semiconductori și, ca atare, a tipului de semiconductibilitate (*n*, *p* sau mixtă). Prezentăm în cele ce urmează cîteva proprietăți caracteristice conductorilor electronici solizi, al căror studiu experimental permite obținerea de informații suplimentare asupra semiconductibilității, precum și stabilirea naturii purtătorilor de sarcină.

6.1. FORȚA TERMOELECTROMOTOARE

Într-un circuit electric constituit din doi conductori diferiți, aplicarea unei diferențe de temperatură la contacte (suduri) generează o diferență de potențial numită *forță termoelectromotoare*. Dacă diferența dintre

---

[1]) N. B. Hannay, op. cit., p. 516.

[2]) J. B. Goodenough, „Magnetism and the Chemical Bond", New York, London, 1963, p. 25, 159.

temperaturile sudurilor este egală cu dT şi forţa termoelectromotoare generată este egală cu dV, experienţa arată că:

$$dV = \alpha \, dT, \qquad \text{(XXV, 6—1)}$$

în care coeficientul $\alpha = \frac{dV}{dT}$ poartă numele de *forţă termoelectromotoare diferenţială* [1]. Fenomenul prezentat este cunoscut ca *efect Seebeck* sau *efect termoelectric*. Forţa termoelectromotoare, dV, are două componente, dV_C şi dV_D, ce se datoresc respectiv:

a) modificării diferenţei potenţialelor de contact cu temperatura,

b) difuziei purtătorilor de sarcină de la capătul cald, unde concentraţia şi viteza lor au valori mai mari, spre capătul rece, căruia îi conferă semnul.

În metale, gazul electronic fiind degenerat, energia mişcării termice a electronilor, concentraţia lor şi poziţia nivelului Fermi nu depind practic de temperatură. În asemenea condiţii, într-un circuit electric format dintr-un metal şi un semiconductor, forţa termoelectromotoare se datoreşte practic semiconductorului, contribuţia metalului fiind neglijabilă. Ţinînd seama de cele arătate, rezultă [2]:

$$dV = dV_C + dV_D = \left(\frac{\partial V_C}{\partial T} + \frac{\partial V_D}{\partial T} \right) dT. \qquad \text{(XXV, 6—2)}$$

Avînd în vedere relaţia (XXV, 6—1), se obţine:

$$\alpha = \frac{\partial V_C}{\partial T} + \frac{\partial V_D}{\partial T} = \alpha_C + \alpha_D. \qquad \text{(XXV, 6—3)}$$

Pentru evaluarea termenului $\alpha_C = \frac{\partial V_C}{\partial T}$ din expresia (XXV, 6—3), să observăm că diferenţa de potenţial de contact dintre un metal şi un semiconductor, V_C, este dată de relaţia simplă:

$$V_C = \frac{A_m - A_s}{e}, \qquad \text{(XXV, 6—4)}$$

în care A_m reprezintă lucrul de extracţie al electronului din metal, A_s are o semnificaţie analoagă pentru semiconductor, iar e este sarcina electronului. Prin definiţie,

$$A_m = \varepsilon_0 - \varepsilon_F^m \qquad \text{(XXV, 6—5)}$$

şi

$$A_s = \varepsilon_0 - \varepsilon_F^s, \qquad \text{(XXV, 6—6)}$$

---

[1] P. Kireev, op. cit., p. 331.

[2] I. Petrovskii, op. cit., p. 184.

în care ε_0 reprezintă energia unui electron în afara solidului, iar ε_F^m și ε_F^s energiile corespunzătoare nivelelor Fermi pentru metal și semiconductor, respectiv. Relația (XXV, 6—6) mai poate fi pusă și sub forma:

$$A_s = (\varepsilon_0 - \varepsilon_c) + (\varepsilon_c - \varepsilon_F^s), \qquad \text{(XXV, 6—7)}$$

în care ε_c reprezintă energia corespunzătoare limitei inferioare a benzii de conducție. Se remarcă faptul că diferența $\varepsilon_0 - \varepsilon_c$ nu depinde de temperatură. Ținînd seama de cele arătate, rezultă:

$$dV_C = \left(\frac{A_s - A_m}{e}\right)_{T+dT} - \left(\frac{A_s - A_m}{e}\right)_T = \frac{1}{e}(A_{s,T+dT} - A_{s,T}) \qquad \text{(XXV, 6—8)}$$

sau

$$dV_C = \frac{1}{e}(\varepsilon_c - \varepsilon_F)_{T+dT} - (\varepsilon_c - \varepsilon_F)_T = \frac{1}{e}\frac{\partial(\varepsilon_c - \varepsilon_F)}{\partial T}dT, \qquad \text{(XXV,6—9)}$$

în care ε_F reprezintă energia corespunzătoare nivelului Fermi unic al sistemului metal-semiconductor în contact (într-adevăr, din condiția de echilibru termodinamic, rezultă că la contactul a două solide, nivelele Fermi ajung unul în prelungirea celuilalt).

Ținînd seama de semnificația mărimii α_C, pe baza relației (XXV, 6—9), se obține:

$$\alpha_C = \frac{1}{e}\frac{\partial}{\partial T}(\varepsilon_c - \varepsilon_F). \qquad \text{(XXV, 6—10)}$$

Să evaluăm pentru început contribuția electronilor la valoarea forței termoelectromotoare diferențiale a unui semiconductor intrinsec. În asemenea condiții, $\varepsilon_c - \varepsilon_F \simeq \frac{U}{2}$, iar potrivit formulei (XXV, 5—20), rezultă

$$-\frac{\varepsilon_c - \varepsilon_F}{kT} = \ln\frac{n_e h^3}{2(2\pi m_e kT)^{3/2}}, \qquad \text{(XXV, 6—11)}$$

de unde,

$$\varepsilon_c - \varepsilon_F = kT \ln\frac{2(2\pi m_e kT)^{3/2}}{n_e h^3}. \qquad \text{(XXV, 6—12)}$$

Ținînd seama de acest ultim rezultat, expresia (XXV, 6—10) se poate transcrie în forma:

$$\alpha_C = \frac{1}{e}\frac{\partial}{\partial T}\left[kT \ln 2\frac{(2\pi m_e kT)^{3/2}}{n_e h^3}\right] \qquad \text{(XXV, 6—13)}$$

BCUIASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

sau

$$\alpha_C = \frac{k}{e}\left[\frac{3}{2} + \ln 2\,\frac{2(2\pi m_e kT)^{3/2}}{n_e h^3} - T\,\frac{\partial \ln n_e}{\partial T}\right]. \qquad \text{(XXV, 6—14)}$$

Termenul $\alpha_D = \dfrac{\partial V_D}{\partial T}$ din expresia (XXV, 6—3) poate fi evaluat ţinînd seama că, potrivit celor arătate anterior, comportarea purtătorilor de sarcină în semiconductorii nedegeneraţi este descrisă de statistica Maxwell-Boltzmann. În asemenea condiţii, se poate defini o presiune p a gazului electronic dată de relaţia:

$$p = n_e kT. \qquad \text{(XXV, 6—15)}$$

Pe baza relaţiei (XXV, 6—15), rezultă că apariţia de-a lungul unui material semiconductor a unui gradient de concentraţie a electronilor şi a unui gradient de temperatură, determină valori diferite ale presiunii gazului electronic în diferite secţiuni perpendiculare pe aceşti gradienţi. Să considerăm o porţiune cilindrică dintr-un material semiconductor, de secţiune egală cu unitatea şi înălţime egală cu dx. Fie dT diferenţa de temperatură la care sînt menţinute cele două suprafeţe ce limitează porţiunea aleasă din materialul semiconductor, iar dp diferenţa corespunzătoare dintre valorile presiunii gazului electronic. Concomitent cu apariţia gradientului de presiune a gazului, datorită difuziei electronilor de la capătul cald la capătul rece al materialului semiconductor, are loc o redistribuire a sarcinilor electrice şi apariţia unui cîmp electric, E, ce se opune continuării difuziei. La echilibru, se realizează condiţia evidentă:

$$dp = -\,e\,E\,n_e dx, \qquad \text{(XXV, 6—16)}$$

astfel încît:

$$E = -\frac{1}{en_e}\frac{dp}{dx}. \qquad \text{(XXV, 6—17)}$$

Ţinînd seama că:

$$E = -\frac{dV_D}{dx}, \qquad \text{(XXV, 6—18)}$$

din expresia (XXV, 6—17) se obţine:

$$dV_D = \frac{1}{en_e}dp = \frac{1}{en_e}\frac{\partial p}{\partial T}\,dT \qquad \text{(XXV, 6—19)}$$

şi

$$\frac{\partial V_D}{\partial T} = \frac{1}{en_e}\frac{\partial p}{\partial T}. \qquad \text{(XXV, 6—20)}$$

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Introducînd acum presiunea gazului electronic dată de relația (XXV, 6—15), expresia (XXV, 6—20) ia forma :

$$\frac{\partial V_D}{\partial T} = \frac{1}{e n_e} \frac{\partial (n_e k T)}{\partial T} \qquad \text{(XXV, 6—21)}$$

sau

$$\frac{\partial V_D}{\partial T} = \frac{k}{e n_e} \left(T \frac{\partial n_e}{\partial T} + n_e \right). \qquad \text{(XXV, 6—22)}$$

Cum $\alpha_D = \frac{\partial V_D}{\partial T}$

și

$$\frac{k}{e n_e} \left(T \frac{\partial n_e}{\partial T} + n_e \right) = \frac{k}{e} \left(1 + T \frac{\partial \ln n_e}{\partial T} \right), \qquad \text{(XXV, 6—23)}$$

expresia (XXV, 6—22) ia forma :

$$\alpha_D = \frac{k}{e} \left(1 + T \frac{\partial \ln n_e}{\partial T} \right). \qquad \text{(XXV, 6—24)}$$

Ținînd seama de expresiile (XXV, 6—14) și (XXV, 6—24), suma (XXV, 6—3) devine :

$$\alpha = \frac{k}{e} \left[1 + \frac{3}{2} + \ln 2 \frac{(2\pi m_e k T)^{3/2}}{n_e h^3} \right]. \qquad \text{(XXV, 6—25)}$$

Un tratament mai general al forței termoelectromotoare în materialele semiconductoare de tip n a condus la formula [1] :

$$\alpha = \frac{k}{e} \left(\frac{5}{2} + r - \frac{\varepsilon_F - \varepsilon_c}{kT} \right) = \frac{k}{e} \left(\frac{5}{2} + r + \ln \frac{n_c}{n_e} \right), \qquad \text{(XXV, 6—26)}$$

în care r este puterea la care se ridică energia electronului, ε, în expresia :

$$\lambda \propto \varepsilon^r,$$

λ fiind liberul parcurs mijlociu al electronului, iar

$$n_c = 2 \left(\frac{2\pi m_e k T}{h^2} \right)^{3/2}. \qquad \text{(XXV, 6—27)}$$

[1] P. Kireev, op. cit., p. 338.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Întrucît $n_e < n_c$, cantitatea din paranteză în relaţia (XXV, 6—26) este pozitivă şi semnul forţei termoelectromotoare diferenţiale este dat de semnul purtătorilor de sarcină. Formule analoage redau şi forţa termoelectromotoare a semiconductorilor de tip p.

În figura XXV—8 se redă schema unui dispozitiv experimental pentru determinarea tipului de semiconductibilitate cu ajutorul măsură-

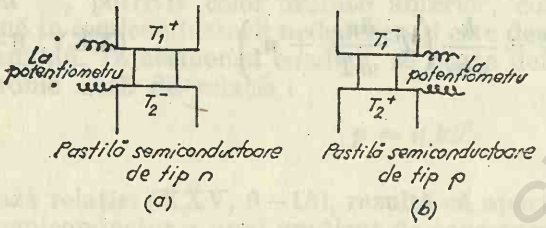


Fig. XXV—8. — Schema stabilirii semnului purtătorilor de sarcină în semiconductori din semnul forţei termoelectromotoare.

torilor de forţă termoelectromotoare. Materialul semiconductor se plasează între doi conductori constituiţi din acelaşi metal, menţinuţi la două temperaturi diferite. Între cele două contacte metal-semiconductor se măsoară forţa termoelectromotoare. Dacă temperatura contactului superior metal-semiconductor este mai mare decît temperatura contactului inferior, în cazul semiconductibilităţii de tip n se măsoară o astfel de forţă termoelectromotoare încît capătul cald este pozitiv, iar capătul rece este negativ (fig. XXV—8a). În cazul semiconductibilităţii de tip p, semnul forţei termoelectromotoare se inversează (figura XXV—8b). Dintre compuşii semiconductori studiaţi cu ajutorul metodei forţei termoelectromotoare, menţionăm NiO dopat cu Li_2O pentru care s-a găsit o semiconductibilitate de tip p [1].

Aceeaşi metodă a condus la concluzia că, în semiconductorii organici, purtătorii de sarcină sînt încărcaţi pozitiv [2].

Pentru a ne face o idee asupra ordinului de mărime al forţei termoelectromotoare diferenţiale în semiconductori, să introducem în relaţia (XXV, 6 — 26), $T = 60°\,\mathrm{K}$ şi $r = \frac{3}{2}$. În asemenea condiţii, pentru $\varepsilon_D = 0{,}05$ eV, se obţine:

$$\frac{\varepsilon_c - \varepsilon_F}{kT} = 5$$

şi

$$\alpha \simeq 9\,\frac{k}{e} = 0{,}7\ \mathrm{mV/grad},$$

valoare cu trei ordine de mărime superioară în raport cu valorile forţei termoelectromotoare diferenţiale a metalelor. Pentru cazul cînd semiconductibilitatea este mijlocită atît de electroni, cît şi de găuri, generalizarea

[1] F. J. Morin, *Phys. Rev.*, 93, 1199 (1954).
[2] J. P. Suchet, op. cit., p. 190.

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

rezultatelor obținute pentru semiconductorii cu un tip de purtători majoritari a condus la formula [1]:

$$\alpha = \frac{\alpha_e \sigma_e + \alpha_p \sigma_p}{\sigma_e + \sigma_p}, \qquad \text{(XXV, 6—28)}$$

unde

$$\sigma_e + \sigma_p = \sigma,$$

σ fiind conductivitatea electronică totală, iar indicii e și p desemnîndé componentele de tip n și tip p ale forței termoelectromotoare diferențiale și ale conductivității electronice, respectiv. Cei doi termeni de la numărătorul expresiei (XXV, 6—28) avînd semne diferite, rezultă că, în general, valoarea forței termoelectromotoare diferențiale a unui semiconductor mixt este inferioară valorii forței termoelectromotoare diferențiale a unui semiconductor cu un tip de purtători majoritari.

6.2$_2$ EFECTUL HALL

O porțiune paralelipipedică din materialul semiconductor pentru care urmează să se stabilească natura purtătorilor de sarcină, străbătut de un curent electric de intensitate I, paralel cu direcția OX, se plasează într-un cîmp magnetic H, paralel cu axa OY (fig. XXV — 9). Experiența

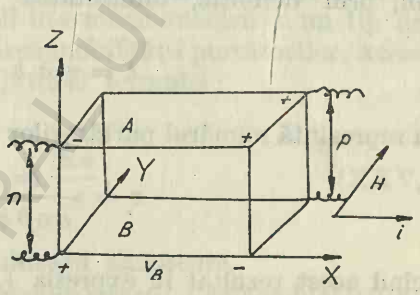


Fig. XXV—9. — Reprezentarea schematică a efectului Hall.

arată că între suprafețele A și B apare o diferență de potențial $\Delta V (\Delta V = V_A - V_B)$, numită *tensiune Hall*, care se dovedește a fi direct proporțională cu intensitatea I și cîmpul H, și invers proporțională cu muchia paralelipipedului paralelă cu direcția cîmpului aplicat [2,3].

$$\Delta V = R \frac{IH}{b}. \qquad \text{(XXV, 6—29)}$$

Constanta de proporționalitate R poartă numele de *constantă Hall*, iar fenomenul descris este cunoscut ca *fenomenul* sau *efectul Hall*. Din punct

---

[1] P. Kireev, op. cit., p. 344.
[2] I. Petrovskii, op. cit., p. 203.
[3] N. B. Hannay, op. cit., p. 52.

de vedere calitativ, efectul Hall este relativ uşor de explicat. Într-adevăr, se cunoaşte că interacţia dintre un curent electric şi un cîmp magnetic perpendicular pe acesta conduce la apariţia unei forţe Lorentz, îndreptată perpendicular pe planul format de curent şi cîmp. Această forţă deplasează sarcinile de-a lungul axei OZ (fig. XXV—9), dînd naştere unei diferenţe de potenţial. Aplicînd regulile cunoscute din electromagnetism, se vede uşor că în cazul cînd curentul de intensitate I constă din găuri, suprafaţa A se încarcă pozitiv iar suprafaţa B, negativ. În asemenea condiţii, constanta Hall are o valoare pozitivă. Dacă materialul semiconductor este traversat de un curent de electroni, semnul tensiunii Hall şi al constantei Hall se inversează. Determinarea semnului tensiunii şi constantei Hall permite deci stabilirea naturii purtătorilor de sarcină în semiconductori.

Un tratament cantitativ elementar al efectului Hall poate fi operat ţinînd seama că forţa Lorentz tinde să fie echilibrată de forţa cîmpului electric creat de sarcinile electrice deplasate, adică:

$$e v H = \frac{e \Delta V}{a}, \qquad \text{(XXV, 6—30)}$$

în care v reprezintă viteza mijlocie de deplasare a purtătorilor de sarcină în direcţia curentului, iar a muchia paralelipipedului paralelă cu axa OZ. Cum, prin definiţie, intensitatea I a curentului este dată de expresia:

$$I = n a b v e, \qquad \text{(XXV, 6—31)}$$

în care n reprezintă numărul purtătorilor de sarcină pe unitatea de volum,

$$v = \frac{I}{n a b e}. \qquad \text{(XXV, 6—32)}$$

Introducînd acest rezultat în expresia (XXV, 6—30), se obţine:

$$\Delta V = \frac{1}{ne} \frac{IH}{b}. \qquad \text{(XXV, 6—33)}$$

S-a regăsit astfel legea experimentală (XXV, 6—29) în care:

$$R = \frac{1}{ne}. \qquad \text{(XXV, 6—34)}$$

O tratare mai riguroasă a efectului Hall, în care se face distincţia între viteza termică a purtătorilor de sarcină şi viteza suplimentară pe care aceştia o capătă în cîmpul aplicat, conduce la următoarea expresie mai generală pentru valoarea absolută a *constantei Hall*, caracteristică unui semiconductor cu un tip de purtători majoritari:

$$|R| = A \frac{1}{ne}, \qquad \text{(XXV, 6—35)}$$

în care constanta A ia valorile [1]: $\frac{3\pi}{8}$, în cristalele atomice pentru împrăștierea purtătorilor de sarcină pe vibrațiile acustice; 1,1, în semiconductorii cu rețele ionice, pentru împrăștierea purtătorilor de sarcină pe vibrațiile optice la temperaturi superioare temperaturii caracteristice Debye; 1,93, pentru împrăștierea purtătorilor de sarcină pe impuritățile ionice.

Generalizarea acestor rezultate pentru cuprinderea comportării semiconductorilor cu conductibilitate mixtă a condus la următoarea formulă generală pentru constanta Hall:

$$R = \frac{A}{e} \frac{u_p^2 n_p - u_e^2 n_e}{(u_p n_p + u_e n_e)^2}. \qquad \text{(XXV, 6—36)}$$

Pentru $n_p = 0$ sau $n_e = 0$, se regăsește formula (XXV, 6—35). Dacă mobilitățile și concentrațiile celor doi purtători sînt egale ($u_p = u_e$ și $n_p = n_e$), constanta și tensiunea Hall se anulează.

Pe baza formulei (XXV, 6—35), în afară de semnul purtătorilor de sarcină, se poate determina concentrația purtătorilor de sarcină. Ținînd seama că pentru un anumit tip de purtător, $\sigma = n\,e\,u$, precum și de relația (XXV, 6—35), urmează că o măsurătoare de conductivitate, asociată cu o măsurătoare a constantei Hall în semiconductorii cu un tip de purtători majoritari, permite determinarea mobilității purtătorilor. Această proprietate poate fi evaluată cu ajutorul formulei:

$$u = \frac{R\sigma}{A}, \qquad \text{(XXV, 6—37)}$$

în care toate mărimile au semnificații cunoscute.

Dintre cercetările privind caracterizarea semiconductorilor cu ajutorul efectului Hall, menționăm pe cele referitoare la Cu_2O prin care s-a stabilit că acest compus prezintă semiconductibilitate de tip p [2]. Aplicînd aceeași metodă, s-a stabilit că α-Ag_2S [3] și ZnO [4] sînt semiconductori de tip n. În cazul monocristalelor de ZnO, s-au găsit pentru mobilitatea electronilor valori cuprinse în intervalul 100—200 $cm^2 \cdot s^{-1} \cdot V^{-1}$ [5,6]. În ce privește concentrația purtătorilor, studii efectuate asupra unor probe sinterizate de ZnO au arătat că în intervalul de temperatură 100—625°K, aceasta variază între $1{,}6 \cdot 10^{16}$ și $9 \cdot 10^{17}$ cm^{-3} [5,6,7].

---

[1] L. S. Stilbans, „Fizika poluprovodnikov", Moskva, 1967, p. 88.
[2] W. Schottky, F. Waibel, *Phys. Z.*, **34**, 858 (1933); **36**, 912 (1935).
[3] F. Klaiber, *Ann. Phys.*, (5) **3**, 229 (1929).
[4] O. Fritsch, ibidem, (5), **22**, 375 (1935).
[5] P. H. Miller, Jr., *Phys. Rev.*, **60**, 890 (1941).
[6] E. E. Hahn, *J. Appl. Phys.*, **22**, 855 (1951).
[7] K. Hauffe, op. cit., p. 202.

6.3. CRITERIUL CHIMIC [1]

Aplicat în special pentru determinarea tipului de semiconductibilitate al catalizatorilor oxizi, criteriul chimic constă în compararea valorilor conductibilității electrice a materialelor supuse cercetării în atmosferă inertă și în prezența hidrogenului sau oxigenului. Experiența a arătat că semiconductorii de tip n își măresc conductibilitatea electrică la trecerea de la o atmosferă inertă la o atmosferă de hidrogen. În aceleași condiții, conductibilitatea semiconductorilor de tip p se micșorează. Efectele menționate se inversează la schimbarea atmosferei de hidrogen cu o atmosferă de oxigen. Modificările semnalate ale conductivității pot fi explicate relativ ușor, știut fiind faptul că atît hidrogenul cît și oxigenul se adsorb sau se încorporează în rețeaua oxizilor sub formă de ioni pozitivi sau negativi. În urma adsorbției hidrogenului, electronii eliberați se adaugă celor existenți în banda de conducție a semiconductorilor de tip n, mărindu-le conductibilitatea, sau neutralizează o parte din găurile din banda de valență a semiconductorilor de tip p, micșorîndu-le conductibilitatea. În urma adsorbției anionice a oxigenului, se micșorează numărul de electroni din banda de conducție a semiconductorilor de tip n sau se mărește numărul găurilor din banda de valență a semiconductorilor de tip p. În felul acesta, interacția oxigenului cu oxizii semiconductori produce asupra valorilor conductibilității electrice a acestora efecte inverse în raport cu hidrogenul. Dintre sistemele semiconductoare studiate în acest mod, menționăm NiO și Cr_2O_3 —, semiconductori de tip p [2] a căror conductibilitate crește în atmosferă de oxigen, Cu_2O [3] — semiconductor de tip p a cărui conductibilitate scade în atmosferă de hidrogen, și ZnO [2] — semiconductor de tip n a cărui conductibilitate scade în atmosferă de oxigen.

7. CONDUCTIBILITATEA ELECTRICĂ A METALELOR

7.1. CONCENTRAȚIA PURTĂTORILOR DE SARCINĂ ÎN METALE

Calculul concentrației electronilor de conductibilitate în metale se reduce la particularizarea relației (XXV, 4—1) pentru condiția de degenerare $e^{\frac{\varepsilon_F}{kT}} \gg 1$. Reamintim că $f(\varepsilon)=1$ pentru $\varepsilon<\varepsilon_F$ și $f(\varepsilon)=0$ pentru $\varepsilon>\varepsilon_F$. Corespunzător, derivata parțială $-\frac{\partial f(\varepsilon)}{\partial \varepsilon}$ este diferită de zero numai pentru valori ale energiei situate în jurul valorii $\varepsilon = \varepsilon_F$. Să considerăm acum integrala

$$I = \int_0^\infty \chi(\varepsilon)\, f(\varepsilon)\, d\varepsilon, \qquad \text{(XXV, 7—1)}$$

---

[1] L. F. Heckelsberg, A. Clark, G. Bayley, *J. Phys. Chem.*, 60, 559 (1956).
[2] J. E. Germain, „Catalyse Hétérogène", Paris, 1959, p. 110.
[3] F. Stone, în „Kataliz. Novîe fiziceskie metodî isledovania", Moskva, 1964, p. 339.

în care $\chi(\varepsilon)$ este o funcție arbitrară de energia ε. Introducînd funcția $\varphi(\varepsilon)$, astfel încît $\chi(\varepsilon)\,d\varepsilon = d\varphi(\varepsilon)$, și operînd o integrare prin părți, se obține:

$$I = \int_0^\infty f(\varepsilon)\,d\varphi(\varepsilon) = -\varphi(0) + \int_0^\infty \varphi(\varepsilon)\left(-\frac{\partial f}{\partial \varepsilon}\right)d\varepsilon. \qquad \text{(XXV, 7—2)}$$

Întrucît în cele ce urmează interesează cazurile pentru care $\varphi(0) = 0$, expresia (XXV, 7—2) ia forma:

$$I = \int_0^\infty \varphi(\varepsilon)\left(-\frac{\partial f}{\partial \varepsilon}\right)\partial\varepsilon. \qquad \text{(XXV, 7—3)}$$

Prin dezvoltarea funcției $\varphi(\varepsilon)$ în serie Taylor în jurul valorii $\varepsilon = \varepsilon_F$, rezultă expresia:

$$\varphi(\varepsilon) = \varphi(\varepsilon_F) + (\varepsilon - \varepsilon_F)\,\varphi'(\varepsilon_F) + \frac{1}{2}(\varepsilon - \varepsilon_F)^2\,\varphi''(\varepsilon_F) + \ldots \qquad \text{(XXV, 7—4)}$$

Introducînd acest rezultat în expresia (XXV, 7—3), obținem:

$$I = \varphi(\varepsilon_F)\int_0^\infty\left(-\frac{\partial f}{\partial \varepsilon}\right)d\varepsilon + \varphi'(\varepsilon_F)\int_0^\infty(\varepsilon - \varepsilon_F)\left(-\frac{\partial f}{\partial \varepsilon}\right)d\varepsilon + \qquad \text{(XXV, 7—5)}$$

$$+\frac{1}{2}\varphi''(\varepsilon_F)\int_0^\infty(\varepsilon - \varepsilon_F)^2\left(-\frac{\partial f}{\partial \varepsilon}\right)d\varepsilon.$$

Cum

$$\int_0^\infty\left(-\frac{\partial f}{\partial \varepsilon}\right)d\varepsilon = f(0) - f(\infty) = 1,$$

urmează că în prima aproximație, integrala I capătă forma:

$$I \simeq \varphi(\varepsilon_F) = \int_0^{\varepsilon_F} \chi(\varepsilon)\,d\varepsilon. \qquad \text{(XXV, 7—6)}$$

Din compararea expresiilor (XXV, 7—1) și (XXV, 4—1), se observă cu ușurință că, pentru $\chi(\varepsilon) = 2g(\varepsilon)$, $I = n$. În asemenea condiții, ținînd seama de relația (XXV, 4—3), rezultă:

$$\chi(\varepsilon) = \frac{\sqrt{2}}{\pi^2}\frac{m^{*3/2}}{\hbar^3}\,\varepsilon^{1/2}, \qquad \text{(XXV, 7—7)}$$

astfel încît integrala (XXV, 7—6) ia forma:

$$n = \frac{2}{3}\frac{\sqrt{2}}{\pi^2}\frac{m^{*3/2}}{\hbar^3}\,\varepsilon_F^{3/2}, \qquad \text{(XXV, 7—8)}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

de unde,

$$\varepsilon_F = \frac{(2\pi\hbar)^2}{2m^*}\left(\frac{3n}{8\pi}\right)^{2/3}. \qquad \text{(XXV, 7—9)}$$

Potențialul chimic ε_F coincide deci cu energia cinetică maximă a electronilor dintr-un gaz Fermi la zero absolut, dat de relația (XXII, 6—126). Ținînd seama de expresia (XXV, 7—9), condiția generală de degenerare poate fi pusă sub forma:

$$\frac{\varepsilon_F}{kT} = \frac{(2\pi\hbar)^2}{2m^*kT}\left(\frac{3n}{8\pi}\right)^{2/3} \gg 1. \qquad \text{(XXV, 7—10)}$$

Gazul electronic poate fi considerat ca degenerat pentru valori mari ale concentrației purtătorilor de sarcină și valori mici ale masei efective și temperaturii. În cazul metalelor uzuale, $n \simeq 10^{22}$ cm^{-3} și $m^* \simeq 10^{-27}$g, așa încît, pentru $T \simeq 300°$K, $\frac{\varepsilon_F}{kT} \simeq 10^2$. Avînd în vedere caracterul exponențial al condiției de degenerare, rezultatul obținut arată că gazul electronic este puternic degenerat în metale.

7.2. SCURT ISTORIC AL DEZVOLTĂRII TEORIEI CONDUCTIBILITĂȚII ELECTRICE A METALELOR. BAZE EXPERIMENTALE

După cum am mai arătat, valorile ridicate ale conductibilității metalelor se datoresc electronilor „liberi" care intră în constituția lor. Acest fapt astăzi îndeobște cunoscut, a fost fundamentat printr-un număr de experiențe efectuate la începutul secolului XX. Astfel, Tolman și Stewart[1] au oprit brusc o bobină conectată la un galvanometru din mișcarea de rotație pe care aceasta o efectua în jurul axei sale. În momentul opririi, s-a înregistrat un puls de curent a cărui direcție corespundea cu deplasarea unor sarcini negative avînd sarcina specifică apropiată de cea a electronilor liberi, determinată din studiul devierii razelor catodice. Fenomenul observat se explică prin tendința electronilor de a-și continua deplasarea la oprirea bruscă a bobinei. Menționăm de asemenea experiența lui Riecke[2] care a trecut un curent electric prin trei probe cilindrice constituite din metale diferite, al căror contact a fost asigurat prin presare. După terminarea experienței și separarea probelor, nu s-a înregistrat nici un transport de masă. Experiența lui Riecke a arătat deci că ionii nu participă la transportul curentului electric în metale.

---

[1] N. B. Brandt, S. M. Chudinov, op. cit., p. 8.
[2] E. Riecke, *Phys. Zeitschr.*, 2, 639 (1900).

Prima tentativă de interpretare cantitativă a conductibilității metalelor se datorește lui Drude[1] și Lorentz[2], care au tratat metalul ca pe o cutie de potențial, populată cu un gaz ce constă din electroni liberi, ale cărui proprietăți sînt descrise de legile statisticii clasice a lui Maxwell și Boltzmann. Luînd în considerare ciocnirile electronilor cu ionii rețelei cristaline, teoria lui Drude și Lorentz a permis explicarea dependenței conductibilității metalelor de temperatură, legii lui Ohm, legii Joule-Lenz, precum și legăturii dintre conductivitatea electrică a metalelor și conductivitatea lor termică (legea Wiedemann-Franz). Inconsistența modelului teoretic Drude-Lorentz, bazat pe statistica clasică, s-a manifestat, printre altele, în imposibilitatea stabilirii diferenței dintre dielectrici, semiconductori și metale, precum și în valoarea eronată a capacității calorifice a metalelor pe care o prevedea. Într-adevăr, după cum am arătat, valoarea capacității calorifice a gazului electronic pentru metalele monovalente este inferioară valorii de 3 cal/mol·grad, prevăzută de teoria Drude-Lorentz.

Modelul lui Drude-Lorentz al conductibilității metalelor a fost dezvoltat de către Sommerfeld[3] care a luat în considerare natura cuantică a electronilor și a utilizat statistica Fermi-Dirac pentru redarea proprietăților acestora. După cum era de așteptat, modelul lui Sommerfeld redă mai bine proprietățile metalelor, în particular capacitatea calorifică a acestora. Ca și modelul lui Drude-Lorentz, modelul lui Sommerfeld nu permite diferențierea între dielectrici, semiconductori și metale.

Un pas înainte în explicarea însușirilor solidelor în general și a metalelor în particular, l-a constituit luarea în considerare a influenței cîmpului periodic al rețelei asupra mișcării electronilor prin teoria zonelor, ale cărei baze au fost prezentate în capitolul XXII. Bazată pe lucrările lui Bloch[4] și Brillouin[5], teoria zonelor a permis atît interpretarea conductibilității metalelor, cît și stabilirea unui criteriu rațional al conductibilității solidelor.

Dezvoltarea contemporană a teoriei metalelor și a conductibilității electrice a acestora este legată de cercetările efectuate de către Lifșiț[6], Ziman[7], Kittel[8], Harrison[9], Mott și Jones[10].

Prezentăm în cele ce urmează o teorie elementară a conductibilității electrice a metalelor, bazată pe unele din metodele teoretice amintite în acest paragraf.

---

1) K. Drude, *Ann. Phys.*, **1**, 566 (1900); **3**, 369 (1900).
2) H. Lorentz, *Proc. Amsterdam Acad.*, **7**, 438, 585, 684 (1905).
3) A. Sommerfeld, *Z. Phys.*, **47**, 1 (1928).
4) F. Bloch, *Z. Phys.*, **52**, 555 (1928).
5) L. Brillouin, *J. Phys. Rad.*, **1**, 377 (1936).
6) E. M. Lifșiț, „Elektronnaia teoria metallov", Moskva, 1971.
7) J. M. Ziman, „Electrons and Phonons", Oxford, 1960.
8) Ch. Kittel, op. cit.,
9) W. A. Harrison, op. cit.,
10) N. F. Mott, H. Jones, „The Theory of the Properties of Metals and Alloys", Oxford, 1936.
H. Jones, „Theory of Brillouin Zones and Electron States in Crystals", Amsterdam, 1962.

7.3. TEORIA ELEMENTARĂ A CONDUCTIVITĂȚII ELECTRICE A METALELOR

Ecuația de mișcare a unei particule cu sarcină egală cu e, într-un cîmp electric avînd componenta pe axa OX, egală cu E_x, are forma :

$$m \frac{\mathrm{d}^2 x}{\mathrm{d}t^2} = e E_x, \qquad \text{(XXV, 7—11)}$$

care, prin integrare, conduce la expresia :

$$v_x = v_{x0} + e \frac{E_x t}{m}. \qquad \text{(XXV, 7—12)}$$

Operînd în această expresie o mediere, se observă că viteza mijlocie inițială, v_{x0}, este nulă. Într-adevăr, în absența cîmpului electric exterior, sfera Fermi are centrul în origine, astfel încît fiecărei valori a cuasiimpulsului sau vectorului de undă ($p = \hbar k$) îi corespunde o valoare egală și de semn contrar (fig. XXV—10)[1]. Aplicarea unui cîmp electric orientat în sensul negativ al axei Op_x are drept consecință deplasarea sferei Fermi spre dreapta. Avînd în vedere că, în mișcarea lor, electronii se ciocnesc cu ionii rețelei în stare de vibrație, deplasarea sferei Fermi nu este nelimitată. Într-adevăr, în momentul ciocnirii lor cu ionii, viteza suplimentară a electronilor accelerați în cîmp se anulează. După ciocnire, electronii se accelerează din nou în cîmp pînă la ciocnirea următoare. În spațiul impulsurilor, fenomenul descris se manifestă printr-un salt între două puncte. Avînd în vedere că : a) potrivit principiului de excluziune, saltul trebuie să conducă la o celulă ocupată de cel mult un electron, b) ciocnirile fiind cuasielastice, conservarea energiei necesită ca punctul figurativ al stării finale să se găsească la aproximativ aceeași distanță de origine ca și punctul figurativ al stării

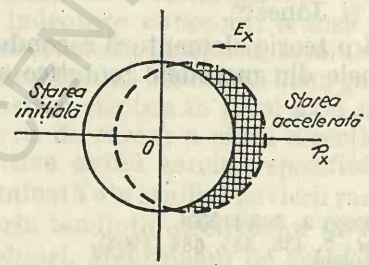


Fig. XXV—10. — Deplasarea sferei Fermi într-un cîmp electric exterior.

inițiale, urmează că sfera Fermi nu se deplasează prea mult față de origine. Saltul se realizează între porțiunile din partea anterioară și cea posterioară cuprinse între sferele Fermi în pozițiile inițială și deplasată. Totul se petrece ca și cum sfera Fermi ar fi consumată de ciocniri în partea sa anterioară

[1] Ch. A. Wert, R. M. Thomson, op. cit., p. 275 — 281.

și refăcută în partea posterioară [1]. În asemenea condiții, sfera Fermi este reținută într-o poziție cu centrul deplasat față de origine, distribuția necompensată a impulsurilor sau vectorilor de undă conducînd la o deplasare de sarcină sub forma unui curent rezultant.

Fie 2τ timpul dintre două ciocniri consecutive ale unui electron cu un ion al rețelei. Creșterea vitezei electronului în acest interval de timp este evident egală cu $\frac{eE_x 2\tau}{m^*}$. În asemenea condiții, avînd în vedere că $v_{x0} = 0$, urmează că viteza medie de deplasare a electronului în cîmpul aplicat, v_x, va fi dată de expresia:

$$\bar{v}_x = \frac{e E_x \tau}{m^*}, \qquad \text{(XXV, 7—13)}$$

în care timpul τ poartă numele de *timp de relaxare*. Cum, prin definiție, densitatea de curent este dată de relația:

$$J_x = n\, e\, \bar{v}_x\,, \qquad \text{(XXV, 7—14)}$$

ținînd seama de expresia (XXV, 7—13), rezultă:

$$J_x = \frac{n\, e^2\, \tau}{m^*} E_x. \qquad \text{(XXV, 7—15)}$$

S-a regăsit în acest fel legea lui Ohm, $J_x = \sigma E_x$, în care conductivitatea σ are semnificația microfizică ce rezultă din expresia:

$$\sigma = \frac{n\, e^2\, \tau}{m^*}. \qquad \text{(XXV, 7—16)}$$

În aproximația unor cristale metalice izotrope (riguros valabilă pentru cristale cubice), rezultatele obținute sînt valabile pentru orice direcție din spațiul tridimensional.

Ținînd seama că $\sigma = n\, e\, u$, urmează că mobilitatea u a electronilor va fi dată de relația:

$$u = \frac{e\, \tau}{m^*}. \qquad \text{(XXV, 7—17)}$$

Întrucît, potrivit celor arătate în capitolul XXII, la transportul curentului în metale participă numai electronii cu energii apropiate de valoarea ε_F, se poate defini liberul parcurs mijlociu al electronilor capabili să sufere

[1] V. Sergiescu, op. cit., p. 155

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

ciocniri, λ, cu ajutorul expresiei [1]

$$\lambda = v_F \tau, \qquad \text{(XXV, 7—18)}$$

în care v_F reprezintă viteza unui electron avînd cuasiimpulsul sau vectorul de undă în apropierea suprafeței Fermi. Introducînd liberul parcurs mijlociu astfel definit în relația (XXV, 7—17), se obține:

$$u = \frac{e\lambda}{m^* v_F}, \qquad \text{(XXV, 7—19)}$$

expresie care a fost utilizată și pentru studiul dependenței conductibilității semiconductorilor de temperatură.

Formula (XXV, 7—16) poate fi pusă și sub altă formă echivalentă. Într-adevăr, ținînd seama de relația (XXV, 7—18), formula (XXV, 7—16) se transcrie:

$$\sigma = \frac{e^2 n}{m^*} \frac{\lambda}{v_F} \qquad \text{(XXV, 7—20)}$$

și, introducînd $v_F = \frac{p_F}{m^*}$, rezultă:

$$\sigma = \frac{e^2 n \lambda}{p_F}. \qquad \text{(XXV, 7—21}$$

Ținînd seama de formula (XXV, 7—8), precum și de faptul că $\varepsilon_F = \frac{p_F^2}{2m^*}$ expresia conductivității specifice devine:

$$\sigma = \frac{e^2 p_F^2 \lambda}{3\pi^2 \hbar^3}. \qquad \text{(XXV, 7—22}$$

Cum suprafața Fermi, S_F, este dată de relația $S_F = 4\pi p_F^2$, urmează:

$$\sigma = \frac{2}{3} \frac{e^2 S_F}{(2\pi\hbar)^3} \lambda. \qquad \text{(XXV, 7—23)}$$

Expresia (XXV, 7—23) este cunoscută ca *formula lui Lifșiț* [2] și este valabilă pentru orice relație dintre energia electronului și impulsul său de forma $\varepsilon = f(p^2)$, în care $f(p^2)$ este o funcție continuă de argumentul său [3].

---

[1] Ch. A. Wert, R. M. Thomson, op. cit., p. 281.

[2] E. M. Lifșiț, M. I. Kaganov, *Uspehi fiziceskih nauk*, **69**, 419 (1959); **78**, 411 (1962); **87**, 839 (1965).
E. M. Lifșiț, *Zhur. E.T.F.*, **38**, 1569 (1960).

[3] N. B. Brand, S. I. Ciudinov, op. cit., p. 229.

În cazul metalelor, pentru stabilirea dependenței conductivității electrice de temperatură, vom ține seama de o teoremă potrivit căreia o rețea ideală și lipsită de vibrații nu influențează deplasarea electronilor în interiorul său. Într-adevăr, se demonstrează că undele electrice pot străbate o rețea ideală fără împrăștiere [1]. Tendința de anulare a rezistivității electrice a metalelor pure la temperaturi joase constituie o confirmare a celor afirmate.

În cazul temperaturilor ridicate pentru care $T > \Theta_D$, liberul parcurs mijlociu al electronilor ce interacționează cu vibrațiile rețelei, ca și liberul parcurs mijlociu al moleculelor de gaz, este invers proporțional cu secțiunea de șoc. Liberul parcurs mijlociu al electronilor poate fi redat cu ajutorul relației aproximative:

$$\lambda \simeq \frac{1}{n\overline{x^2}}, \qquad \text{(XXV, 7—24)}$$

în care $\overline{x^2}$ reprezintă media pătratului deplasării unui ion în stare de vibrație, față de poziția sa de echilibru. Ținînd seama de relațiile (XXV, 7—16), (XXV, 7—18) și (XXV, 7—24), conductivitatea electrică poate fi pusă sub forma:

$$\sigma = \frac{e^2}{m^* v_F} \frac{1}{\overline{x^2}}. \qquad \text{(XXV, 7—25)}$$

Asimilînd ionul în stare de vibrație cu un oscilator armonic și utilizînd principiul echipartiției energiei, urmează că energia sa potențială mijlocie poate fi calculată după cum urmează:

$$\frac{1}{2} f\overline{x^2} = \frac{1}{2} M \omega^2 \overline{x^2} = \frac{1}{2} kT. \qquad \text{(XXV, 7—26)}$$

Cum energia mijlocie a unui oscilator $\overline{\varepsilon}$ este egală cu dublul energiei sale potențiale mijlocii, pe baza relației (XXV, 7—26), rezultă:

$$\overline{x^2} = \frac{\overline{\varepsilon}}{M\omega^2} \qquad \text{(XXV, 7—27)}$$

și

$$\overline{\varepsilon} = kT. \qquad \text{(XXV, 7—28)}$$

În asemenea condiții, ținînd seama că, pentru temperaturi ridicate,

$$\omega = \omega_D = \frac{k\Theta_D}{\hbar}, \qquad \text{(XXV, 7—29)}$$

[1] Ch. Kittel, op. cit., p. 349.

relaţia (XXV, 7—27) poate fi transcrisă în forma:

$$\overline{x^2} = \frac{\hbar^2 T}{Mk\Theta_D^2}. \qquad \text{(XXV, 7—30)}$$

Ţinînd seama de acest din urmă rezultat, relaţia (XXV, 7—25) devine[1]:

$$\sigma \simeq \frac{e^2}{m^* v_F} \frac{Mk\Theta_D^2}{\hbar^2 T}. \qquad \text{(XXV, 7—31)}$$

Avînd în vedere că viteza v_F nu variază practic cu temperatura, expresia (XXV, 7—31) are forma $\sigma = \frac{\text{const.}}{T}$, în acord cu datele experimentale privind variaţia conductivităţii electrice a metalelor la temperaturi ridicate.

La temperaturi joase pentru care $T < \Theta_D$ şi $C_V \propto T^3$, experienţa a arătat că $\sigma \propto T^{-5}$. O expresie generală care redă variaţia conductivităţii electrice a metalelor cu temperatura, atît la temperaturi mari cît şi la temperaturi coborîte, cunoscută ca relaţia Bloch-Grüneisen, are forma[1]:

$$\frac{1}{\sigma} = A\left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^5 \int_0^{\frac{\Theta_D}{T}} \frac{x^5}{(e^x - 1)(1 - e^{-x})}\, dx \qquad \text{(XXV, 7—32)}$$

în care $x = \frac{\Theta_D}{T}$. La temperaturi ridicate, $x \to 0$, şi integrala din expresia (XXV, 7—32) poate fi efectuată prin dezvoltarea în serie a exponenţialelor şi reţinerea primilor termeni. După efectuarea calculelor de detaliu, se obţine pentru conductivitatea electrică o expresie de tipul:

$$\sigma \propto \frac{1}{T}.$$

Pentru temperaturi coborîte, integrala din expresia (XXV, 7—32) ia valoarea constantă de 124,4, astfel încît:

$$\sigma \propto \frac{1}{T^5}.$$

În figura XXV—11 se redau valorile rezistenţei reduse $\frac{R}{R\Theta_D}$ în funcţie de temperatura redusă $\frac{T}{\Theta_D}$ (curba continuă), calculate cu ajutorul expresiei (XXV, 7—32). În aceeaşi figură se redau şi valorile experimentale ale rezistenţei reduse la diferite temperaturi reduse[2]. Concordanţa dintre valorile experimentale şi cele calculate poate fi apreciată ca foarte bună.

[1] G. A. Somorjai, op. cit., p. 140.
[2] J. Bardeen, *J. Appl. Phys.*, **11**, 68 (1960).

Rezistivitatea electrică a cristalelor metalice impurificate cu imperfecțiuni și deformări mecanice ca dislocațiile, prezintă unele componente independente de temperatură. În figura XXV—12[1,2] se redau pentru ilustrare curbele experimentale de variație ale rezistivității electrice ρ pentru cupru pur și unele aliaje ale cuprului cu nichelul avînd un conținut redus de nichel. Se compară de asemenea curbele pentru aliajele Cu+1,12% Ni nedeformat și deformat. Datele experimentale prezentate satisfac următoarea regularitate:

$$\rho = \rho_T + \rho_I + \rho_D, \quad \text{(XXV, 7—33)}$$

în care ρ_T, ρ_I și ρ_D reprezintă componentele rezistivității electrice datorite împrăștierii electronilor pe vibrațiile rețelei, impurității și deformării mecanice, respectiv. Din figura prezentată se mai observă că termenii ρ_I și ρ_D din relația (XXV, 7—33) sînt independenți de temperatură. Relația

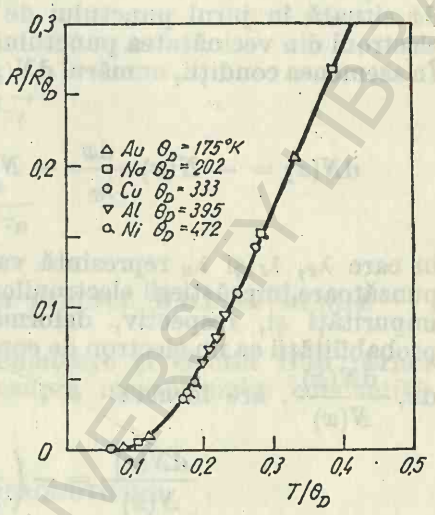


Fig. XXV—11. — Curba dependenței rezistenței electrice a metalelor de temperatură.

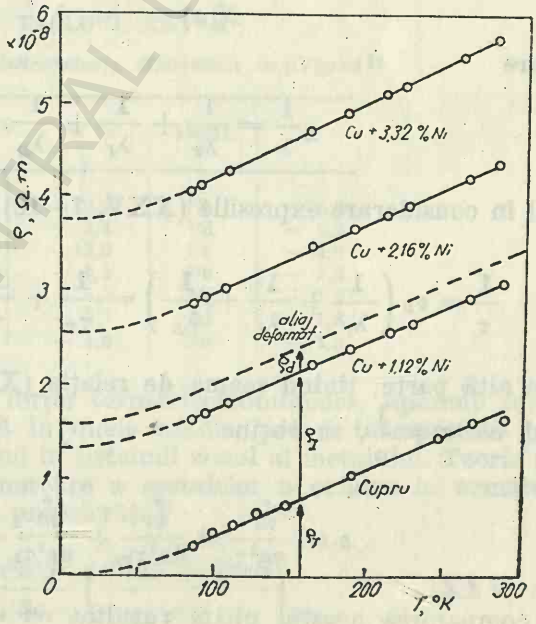


Fig. XXV—12. — Dependența rezistivității electrice a cuprului și a unor aliaje ale cuprului cu nichelul, de temperatură.

[1] J. Alstad, R. Colvin, S. Levgolds, F. Spedding, *Phys. Rev.*, **121**, 1637 (1960).
[2] Ch. A. Wert, R. M. Thomson, op. cit., p. 282.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

(XXV, 7—33) este cunoscută ca *legea lui Mathiessen* şi poate fi interpretată cu uşurinţă din punct de vedere cinetico-corpuscular. Pentru aceasta, să exprimăm numărul electronilor $dN(x)$ care suferă ciocniri pe distanţa dx situată în jurul punctului de abscisă x. Fie $N(x)$ numărul total de electroni din vecinătatea punctului de abscisă x, capabili să sufere ciocniri. În asemenea condiţii, numărul $dN(x)$ se poate exprima după cum urmează[1] :

$$dN(x) = -N(x)\frac{dx}{\lambda_T} - N(x)\frac{dx}{\lambda_I} - N(x)\frac{dx}{\lambda_D}, \qquad \text{(XXV, 7—34)}$$

în care λ_T, λ_I şi λ_D reprezintă valorile liberului parcurs mijlociu corespunzătoare împrăştierii electronilor de conductibilitate pe vibraţiile reţelei, impurităţi şi, respectiv, deformări mecanice. Corespunzător, expresia probabilităţii ca un electron de conductibilitate să se ciocnească pe distanţa dx, $\frac{dN(x)}{N(x)}$, are forma :

$$\frac{dN(x)}{N(x)} = -\left(\frac{1}{\lambda_T} + \frac{1}{\lambda_I} + \frac{1}{\lambda_D}\right)dx \qquad \text{(XXV, 7—35)}$$

sau

$$\frac{dN(x)}{N(x)} = -\frac{dx}{\lambda}, \qquad \text{(XXV, 7—36)}$$

în care

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{\lambda_T} + \frac{1}{\lambda_I} + \frac{1}{\lambda_D}. \qquad \text{(XXV, 7—37)}$$

Luînd în considerare expresiile (XXV, 7—18) şi (XXV, 7—37), rezultă :

$$\frac{1}{\tau} = v_F\left(\frac{1}{\lambda_T} + \frac{1}{\lambda_I} + \frac{1}{\lambda_D}\right) = \frac{1}{\tau_T} + \frac{1}{\tau_I} + \frac{1}{\tau_D}. \qquad \text{(XXV, 7—38)}$$

Pe de altă parte, ţinînd seama de relaţia (XXV, 7—16), precum şi de faptul că $\sigma = \frac{1}{\rho}$, se obţine :

$$\rho = \frac{m^*}{ne^2\tau} = \frac{m^*}{ne^2\tau_T} + \frac{m^*}{ne^2\tau_I} + \frac{m^*}{ne^2\tau_D}. \qquad \text{(XXV, 7—39)}$$

Prin compararea acestui ultim rezultat cu expresia (XXV, 7—33), se observă că expresia (XXV, 7—39) reprezintă legea lui Mathiessen în

[1] Ch. A. Wert, R. M. Thomson, op. cit., p. 282.

BCU IAŞI CENTRALA UNIVERSITARĂ

care :

$$\rho_T = \frac{m^*}{ne^2\tau_T},$$

$$\rho_I = \frac{m^*}{ne^2\tau_I},$$

$$\rho_D = \frac{m^*}{ne^2\tau_D}.$$

8. FORȚA TERMOELECTROMOTOARE ȘI EFECTUL HALL ÎN METALE

Datele privind forța termoelectromotoare și efectul Hall permit obținerea de informații suplimentare asupra mecanismului conductibilității metalelor.

8.1. FORȚA TERMOELECTROMOTOARE

Tabloul XXV — 4 conține valorile forței termoelectromotoare diferențiale a unor metale la 0°C.

TABLOUL XXV—4

Forțe termoelectromotoare diferențiale în μV/grad [1]

Metal	α	Metal	α
Li	+13,2	Ni	−16,8
Na	− 5,4	Pd	− 6,2
K	−12,5	Pt	− 4,0
Cu	+ 1,5	Pb	− 1,2
Ag	+ 1,3	Mg	− 1,3
Au	+ 1,7	Cd	+ 1,8
Al	− 1,6	Zn	+ 1,8

Valorile pozitive ale forței termoelectromotoare, aparent surprinzătoare, ce se înregistrează în unele cazuri, pot fi interpretate ținînd seama de poziția sferei Fermi în sistemul zonal al metalului. Teoria generală a forței termoelectromotoare a metalelor a condus la următoarea expresie generală a acestei proprietăți [2] :

$$\alpha = -\frac{\pi^2 k^2 T}{3e}\left(\frac{\partial \ln\lambda + \partial \ln S}{\partial \varepsilon}\right)_{\varepsilon=\varepsilon_F}, \qquad \text{(XXV, 8—1)}$$

[1] R. J. Weiss, „Fizika tverdogo tela", Moskva, 1968, p. 300.
[2] ibidem, p. 298.

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

în care λ și S reprezintă liberul parcurs mijlociu al electronului și aria unei suprafețe sferice din spațiul impulsurilor care, pentru $p = p_F = (2m\varepsilon_F)^{1/2}$ devine aria suprafeței Fermi, respectiv. În general, atît liberul parcurs mijlociu, cît și aria S, cresc cu creșterea energiei. Într-adevăr, cu cît energia electronilor este mai mare, cu atît aceștia parcurg o distanță mijlocie mai mare între două ciocniri și cu atît raza suprafeței Fermi este mai mare. Să presupunem că suprafața Fermi (în spațiul numărului de undă k) se găsește în interiorul unei zone Brillouin de formă cubică (fig. XXV—13 *a*). În asemenea condiții, energia electronilor din vecinătatea suprafeței Fermi, corespunzătoare contactului cald, este superioară energiei electronilor din vecinătatea suprafeței Fermi de la contactul rece, electronii se deplasează de la contactul cald unde energia lor este mai mare la contactul rece unde energia lor are valori mai mici și $\left(\frac{\partial \ln S}{\partial \varepsilon}\right)_{\varepsilon=\varepsilon_F} > 0$. Dacă însă suprafața Fermi intersectează zona Brillouin (fig. XXV — 13 *b*), energia totală a electronilor din vecinătatea suprafeței Fermi este mai mică la contactul cald, electronii se deplasează de la contactul rece la contactul cald și $\left(\frac{\partial \ln S}{\partial \varepsilon}\right)_{\varepsilon=\varepsilon_F} < 0$. Acest efect de intersecție al suprafeței Fermi cu zona Brillouin uneori predominant în raport cu efectul de variație a liberului parcurs mijlociu cu energia, este considerat responsabil de inversarea semnului forței termoelectromotoare a unor metale.

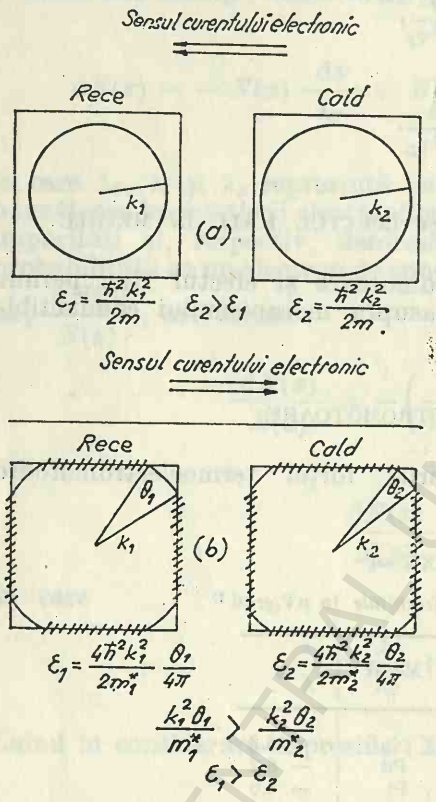


Fig. XXV—13. — Reprezentarea schematică a relației dintre poziția suprafeței Fermi în raport cu zona Brillouin și semnul forței termoelectromotoare: *a)* suprafața Fermi nu intersectează zona Brillouin; *b)* suprafața Fermi intersectează zona Brillouin.

La temperaturi joase se manifestă cu precădere în valoarea forței termoelectromotoare a metalelor o componentă ce redă efectul de antrenare a electronilor de către fononi. Acest efect se datorește faptului că existența unui gradient de temperatură are drept consecință deplasarea fononilor într-un corp solid din regiunea caldă spre regiunea rece a acestuia. În deplasarea lor, fononii antrenează electronii cu care se ciocnesc, contribuind astfel la acumularea unei sarcini negative la capătul rece al probei metalice și a unei sarcini pozitive la capătul cald. Fenomenul are loc pînă cînd diferența de potențial suplimentară astfel apărută com-

pensează efectul antrenării fononice. Valoarea staționară a acestei diferențe de potențial reprezintă contribuția fenomenului de antrenare a electronilor de către fononi la valoarea forței termoelectromotoare. Teoria fenomenului pentru metale a fost elaborată de către Gurevici [1] care a mai arătat că efectul antrenării electronilor de către fononi poate să apară și în semiconductori[2]. Calculele de detaliu au condus la următoarele formule pentru evaluarea contribuției fenomenului de antrenare a electronilor de către fononi, α_L, la valoarea forței termoelectromotoare diferențiale[3] :

$$\alpha_L \simeq -\frac{4\pi^4}{5}\,\frac{k}{e}\,\frac{1}{n_0}\left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 \quad \text{pentru } T < \Theta_D$$

și

$$\alpha_L \simeq -\frac{k}{e}\,\frac{1}{n_0} = -\frac{86}{n_0}\,\frac{\mu V}{\text{grad}} \quad \text{pentru } T > \Theta_D\,,$$

în care n_0 reprezintă numărul electronilor de conductibilitate ce revin unui atom. Inversarea semnului forței termoelectromotoare a cuprului la temperaturi joase se atribuie fenomenului de antrenare a electronilor de către fononi.

8.2. EFECTUL HALL

Efectul Hall, caracteristic pentru conductorii electronici, se întîlnește și în metale, fiind descris de relația (XXV, 6—29) în care constanta Hall este dată de formula (XXV, 6—35) unde constanta A este egală cu unitatea ($A = 1$). Așadar, în cazul metalelor, se obține :

$$R = \frac{1}{ne}. \qquad \text{(XXV, 6—34)}$$

S-a regăsit în acest fel formula (XXV, 6—34), stabilită pentru cel mai simplu mecanism de producere a efectului Hall, mecanism ce se dovedește valabil pentru unele metale. Într-adevăr, după cum rezultă din tabloul XXV—5, atît semnele constantei Hall cît și valorile acesteia, calculate cu ajutorul formulei (XXV, 6—34) pentru litiu, sodiu, cupru, argint și aur, concordă mulțumitor cu experiența. Valorile pozitive ale constantei Hall, determinate pentru beriliu, zinc și cadmiu, se atribuie unui mecanism de conductibilitate prin găuri.

---

[1] L. Gurevici, *Fiziceskii Jurnal*, **9**, 477 (1945) ; **10**, 67 (1946).
[2] N. B. Hannay, op. cit., p. 327.
[3] R. J. Weiss, op. cit., p. 301.

TABLOUL XXV—5

Valorile constantei Hall, experimentale și calculate în $\frac{V.\ cm}{A.Gauss}$, *la temperatura camerei*[1]

Metal	R. 10^{13} obs.	R. 10^{13} calc.	Metal	R. 10^{13} obs.	R. 10^{13} calc.
Li	−17,0	−13,1	Au	− 7,2	−10,5
Na	−25,0	−24,4	Be	+24,4	− 2,5
Cu	− 5,5	− 7,4	Zn	+ 3,3	− 4,6
Ag	− 8,4	−10,4	Cd	+ 6,0	− 6,5

[1] F. Seitz, „Modern Theory of Solids", New York, 1940, p. 168.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Capitolul XXVI

PROPRIETĂȚI CINETICE ALE PURTĂTORILOR DE SARCINĂ ÎN CORPURI SOLIDE

1. DESCRIEREA COMPORTĂRII CINETICE A GAZULUI ELECTRONIC CU AJUTORUL ECUAȚIEI LUI BOLTZMANN

După cum s-a arătat în capitolele precedente, purtătorii de sarcină din conductorii electronici se pot deplasa în cîmpuri electrice, magnetice și sub acțiunea gradienților de temperatură. Deplasarea purtătorilor de sarcină este însoțită de împrăștierea pe care aceștia o suferă pe vibrațiile rețelei, impurități și imperfecțiuni mecanice. Împrăștierea anulează energia și impulsul de exces dobîndit în cursul accelerării în cîmp între două ciocniri succesive. Astfel de fenomene care au loc în gazul electronic sau gazul de găuri, cunoscute ca fenomene sau procese cinetice, pot fi redate cu ajutorul ecuației lui Boltzmann. Pentru descrierea proprietăților cinetice ale gazului electronic din corpurile solide vom utiliza drept punct de pornire următoarea formă generală a ecuației lui Boltzmann:

$$\frac{\partial f_k}{\partial t} + \boldsymbol{v}_k \cdot \frac{\partial f_k}{\partial \boldsymbol{r}} + \boldsymbol{F} \cdot \frac{\partial f_k}{\partial \boldsymbol{p}_k} = \left.\frac{\partial f_k}{\partial t}\right|_{\text{ciocniri}}, \qquad \text{(XXVI, 1—1)}$$

în care $f_k = f(\boldsymbol{k}, \boldsymbol{r}, t)$, $\boldsymbol{v}_k$ — este viteza electronului în starea corespunzătoare vectorului de undă $\boldsymbol{k}$, $\boldsymbol{p}_k = \hbar\boldsymbol{k}$, iar termenul $\left.\frac{\partial f_k}{\partial t}\right|_{\text{ciocniri}}$, se referă la variația funcției de distribuție f_k în unitatea de timp datorită împrăștierii electronilor prin mecanismele anterior semnalate. Ținînd seama de cele arătate, ecuația (XXVI, 1—1) se poate transcrie în forma:

$$\frac{\partial f_k}{\partial t} + \boldsymbol{v}_k \cdot \frac{\partial f_k}{\partial \boldsymbol{r}} + \frac{\boldsymbol{F}}{\hbar} \cdot \frac{\partial f_k}{\partial \boldsymbol{k}} = \left.\frac{\partial f_k}{\partial t}\right|_{\text{ciocniri}} \qquad \text{(XXVI, 1—2)}$$

care, în condiții de staționaritate $\left(\frac{\partial f_k}{\partial t} = 0\right)$, devine:

$$\boldsymbol{v}_k \cdot \frac{\partial f_k}{\partial \boldsymbol{r}} + \frac{\boldsymbol{F}}{\hbar} \cdot \frac{\partial f_k}{\partial \boldsymbol{k}} = \left.\frac{\partial f_k}{\partial t}\right|_{\text{ciocniri}}. \qquad \text{(XXVI, 1—3)}$$

Avînd în vedere că energia electronilor liberi este funcție de pătratul numărului de undă dat de suma:

$$k^2 = k_x^2 + k_y^2 + k_z^2. \qquad \text{(XXVI, 1—4)}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

precum și relația (XXII, 6—68), în cazul unei rețele cubice simple se obține :

$$k^2 = \left(\frac{2\pi}{Ga}\right)^2 (g_1^2 + g_2^2 + g_3^2). \qquad \text{(XXVI, 1—5)}$$

Fiecărei stări a electronului caracterizate prin cele trei componente ale vectorului de undă k_x, k_y, k_z îi revine cîte un punct din spațiul k. Analiza expresiei (XXVI, 1—5) conduce la concluzia că punctele reprezentative ale stărilor din spațiul k se dispun într-o rețea cubică simplă, avînd

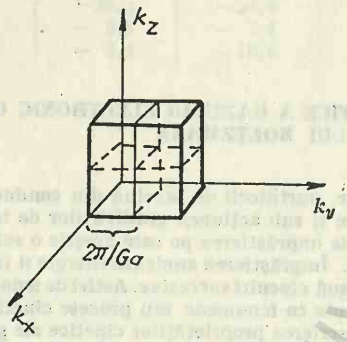


Fig. XXVI—1.— Punctele reprezentative ale stărilor electronilor din spațiul k.

perioada egală cu $\frac{2\pi}{Ga}$ (fig. XXVI—1)[1]. Numărul de celule elementare din rețea este egal cu numărul de puncte (noduri) ale acesteia și, implicit, cu numărul stărilor electronice. Ținînd seama de cele arătate, urmează că un volum $\mathcal{V}$ din spațiul k, conține :

$$\frac{\mathcal{V}}{\left(\frac{2\pi}{Ga}\right)^3} = \mathcal{V}\frac{(Ga)^3}{(2\pi)^3} = \mathcal{V}\frac{V}{(2\pi)^3} \text{ stări.}$$

Numărul de stări electronice pe unitatea de volum a cristalului ($V = 1$) și pe unitatea de volum a spațiului k este deci egal cu $\frac{1}{(2\pi)^3}$. În asemenea condiții, numărul de electroni pe unitatea de volum a cristalului în jurul punctului cu vectorul de poziție $\boldsymbol{r}$ la momentul t, avînd componentele vectorului de undă cuprinse între k_x și $k_x + \mathrm{d}k_x$, k_y și $k_y + \mathrm{d}k_y$, k_z și $k_z + \mathrm{d}k_z$, $\mathrm{d}n(k)$ este dat de expresia [2] :

$$\mathrm{d}n\,(\boldsymbol{k}) = 2\,f(\boldsymbol{k}, \boldsymbol{r}, t)\,\frac{1}{(2\pi)^3}\,\mathrm{d}k_x\,\mathrm{d}k_y\,\mathrm{d}k_z\,, \qquad \text{(XXVI, 1—6)}$$

care definește de fapt funcția de distribuție a electronilor.

În condiții de echilibru, expresia (XXVI, 1—6) ia forma :

$$\mathrm{d}n(\boldsymbol{k}) = 2f_{\boldsymbol{k}}^0\,\frac{1}{(2\pi)^3}\,\mathrm{d}k_x\,\mathrm{d}k_y\,\mathrm{d}k_z\,, \qquad \text{(XXVI, 1—7)}$$

---

[1] V. Sergiescu, op. cit., p. 85.

[2] A. I. Anselm, op. cit., p. 271.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

în care f_k^0 reprezintă funcția de distribuție Fermi-Dirac:

$$f_k^0 = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_k - \varepsilon_F}{kT}} - 1}. \qquad \text{(XXVI, 1—8)}$$

Relația (XXVI, 1—7) este analoagă cu relația (XXV, 4—1) referitoare la numărul de electroni pe unitatea de volum cu energii cuprinse între ε și $\varepsilon + d\varepsilon$. În continuare, vom face presupunerea că distribuția electronilor în stare staționară nu diferă prea mult de distribuția de echilibru. Fie Δ_k, abaterea funcției de distribuție corespunzătoare stării staționare față de funcția de distribuție corespunzătoare echilibrului, adică:

$$\Delta_k = f_k - f_k^0 \qquad \text{(XXVI, 1—9)}$$

în care

$$f_k^0 = f^0(\varepsilon_k).$$

Dacă temperatura devine o funcție de coordonate spațiale în urma aplicării unui gradient termic, vom presupune că în fiecare punct poate fi determinată o temperatură locală, astfel încît:

$$\Delta_k(r) = f_k(r) - f_k^0[T(r)]. \qquad \text{(XXVI, 1—9')}$$

Să presupunem acum că gazul electronic dintr-un solid suferă acțiunea concomitentă a unui cîmp electric de intensitate E și a unui cîmp magnetic de intensitate H. În asemenea condiții:

$$F = e\left[E + \frac{1}{c}(v_k \times H)\right], \qquad \text{(XXVI, 1—10)}$$

în care c reprezintă viteza luminii, și ecuația (XXVI, 1—3) ia forma:

$$v_k \cdot \frac{\partial f_k}{\partial r} + \frac{e}{\hbar}\left[E + \frac{1}{c}(v_k \times H)\right] \cdot \frac{\partial f_k}{\partial k} = \left.\frac{\partial f_k}{\partial t}\right|_{\text{ciocniri}}. \qquad \text{(XXVI, 1—11)}$$

Considerînd acum și influența unui gradient de temperatură, din ecuația (XXVI, 1—11), ținînd seama de relația (XXVI, 1—9), se obține:

$$v_k \cdot \frac{\partial f_k^0}{\partial T}\frac{\partial T}{\partial r} + \frac{e}{\hbar}\left[E + \frac{1}{c}(v_k \times H)\right]\frac{\partial f_k^0}{\partial k} = \left.\frac{\partial f_k}{\partial t}\right|_{\text{ciocniri}} - v_k \cdot \frac{\partial \Delta_k}{\partial r} +$$

$$+ \frac{e}{\hbar c}\left[E + \frac{1}{c}(v_k \times H)\right] \cdot \frac{\partial \Delta_k}{\partial k}. \qquad \text{(XXVI, 1—12)}$$

Avînd în vedere semnificația funcției de distribuție corespunzătoare echilibrului, dată de relația (XXVI, 1—8), relația (XXII, 6—95), precum și faptul că termenul $v_k \cdot (v_k \times H)$ este identic nul, relația (XXVI, 1—12) se transcrie în forma:

$$\frac{\partial f^0}{\partial \varepsilon} v_k \cdot \left[\frac{\varepsilon(k) - \varepsilon_F}{T}\left(-\frac{\partial T}{\partial r}\right) + e\left(E - \frac{1}{e}\frac{\partial \varepsilon_F}{\partial r}\right)\right] = \left.\frac{\partial f_k}{\partial t}\right|_{\text{ciocniri}} -$$

$$- v_k \cdot \frac{\partial \Delta_k}{\partial r} + \frac{e}{\hbar c}\left[E + \frac{1}{c}(v_k \times H)\right]\frac{\partial \Delta_k}{\partial k}. \qquad \text{(XXVI, 1—13)}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Practic, pentru studiul influenței unui cîmp electric și a unui gradient de temperatură asupra comportării cinetice a gazului electronic, ecuația (XXVI, 1—13) se poate rezolva într-o primă aproximație, introducînd în membrul stîng al acesteia funcția f_k^0, iar în membrul drept, ipoteza potrivit căreia[1]:

$$\frac{\partial f_k}{\partial t} = \frac{\partial \Delta_k}{\partial t} = -\frac{\Delta_k}{\tau} \qquad \text{(XXVI, 1—14)}$$

în care τ este timpul de relaxare. Se obține în acest fel:

$$\frac{\partial f^0}{\partial \varepsilon} \boldsymbol{v}_k \cdot \left[\frac{\varepsilon(k) - \varepsilon_F}{T} \left(-\frac{\partial T}{\partial \boldsymbol{r}} \right) + e \left(\boldsymbol{E} - \frac{1}{e} \frac{\partial \varepsilon_F}{\partial \boldsymbol{r}} \right) \right] = -\frac{\Delta_k}{\tau}. \qquad \text{(XXVI, 1—15)}$$

În cele ce urmează, ne vom ocupa doar de integrarea ecuației (XXVI, 1—15) care, în funcție de considerarea acțiunii separate sau concomitente a cîmpului electric și gradientului de temperatură, ne va conduce la stabilirea semnificației cinetico-corpusculare a conductivității electrice, conductivității termice și forței termoelectromotoare a metalelor. Pentru o informare completă privind modul de transpunere a acestor rezultate în cazul semiconductorilor, precum și influența concomitentă a cîmpurilor electrice și magnetice asupra însușirilor gazului electronic în semiconductori, recomandăm cititorului consultarea literaturii de specialitate [1—4].

2. CONDUCTIVITATEA ELECTRICĂ A METALELOR

Să considerăm, pentru început, doar acțiunea unui cîmp electric asupra gazului electronic dintr-un conductor solid, temperatura fiind menținută constantă. În asemenea condiții, ecuația (XXVI, 1—15) ia forma simplă:

$$e\left(-\frac{\partial f^0}{\partial \varepsilon} \right) \boldsymbol{v}_k \cdot \boldsymbol{E} = \frac{\Delta_k}{\tau} \qquad \text{(XXVI, 2—1)}$$

de unde

$$\Delta_k = e\,\tau \left(-\frac{\partial f^0}{\partial \varepsilon} \right) \boldsymbol{v}_k \cdot \boldsymbol{E} \qquad \text{(XXVI, 2—2)}$$

Potrivit definiției sale, vectorul densitate de curent, $\boldsymbol{J}$, poate fi pus sub forma:

$$\boldsymbol{J} = \frac{1}{4\pi^3} \int e \boldsymbol{v}_k f_k \, \mathrm{d}\boldsymbol{k}, \qquad \text{(XXVI, 2—3)}$$

Ținînd seama de relația (XXVI, 1—9) și de condiția evidentă:

$$\int e \boldsymbol{v}_k f_k^0 \, \mathrm{d}_k \equiv 0, \qquad \text{(XXVI, 2—4)}$$

---

[1] J. Ziman, op. cit., p. 220 — 260.

[2] A. I. Anselm, op. cit., p. 260 — 374.

[3] F. J. Blatt, „Teoria podvijnosti elektronov v tverdih telah", Moskva — Leningrad, 1963.

[4] W. A. Harrison, op. cit., p. 252—270.

rezultă :

$$\boldsymbol{J} = \frac{1}{4\pi^3}\int e\boldsymbol{v}_k \Delta_k \, \mathrm{d}\boldsymbol{k}. \qquad \text{(XXVI, 2—5)}$$

Avînd în vedere relația (XXVI, 2—2), expresia precedentă se transcrie în forma :

$$\boldsymbol{J} = \frac{e^2}{4\pi^3}\int \tau \boldsymbol{v}_k (\boldsymbol{v}_k \cdot \boldsymbol{E})\left(-\frac{\partial f^0}{\partial \varepsilon}\right)\mathrm{d}\boldsymbol{k}. \qquad \text{(XXVI, 2—6)}$$

Introducînd în expresia (XXVI, 2—6) elementul de volum în spațiul k, $\mathrm{d}\boldsymbol{k} = \mathrm{d}\tau_k$, potrivit relației (XXII, 6—171) se obține :

$$\boldsymbol{J} = \frac{e^2}{4\pi^3}\iint \tau \boldsymbol{v}_k (\boldsymbol{v}_k \cdot \boldsymbol{E})\left(-\frac{\partial f^0}{\partial \varepsilon}\right)\frac{\mathrm{d}S}{\hbar v_k}\,\mathrm{d}\varepsilon. \qquad \text{(XXVI, 2—7)}$$

Cum pentru metale citul diferențial $\left(-\frac{\partial f^0}{\partial \varepsilon}\right)$ este diferit de zero doar pentru $\varepsilon = \varepsilon_F$ și cum, în jurul acestei valori a energiei, funcția f^0 scade de la valoarea 1 la valoarea 0, expresia (XXVI, 2—7) se particularizează în forma:

$$= \frac{1}{4\pi^3}\frac{e^2\tau}{\hbar}\int \frac{\boldsymbol{v}_k \boldsymbol{v}_k \mathrm{d}S_F}{v_k}, \boldsymbol{E} \qquad \text{(XXVI, 2—8)}$$

integrarea urmînd a fi efectuată pe suprafața Fermi, S_F. Prin comparația acestui rezultat cu expresia :

$$\boldsymbol{J} = \varsigma \boldsymbol{E}$$

în care ς este tensorul conductivității electrice, se obține :

$$\varsigma = \frac{1}{4\pi^3}\frac{e^2\tau}{\hbar}\int \frac{\boldsymbol{v}_k \boldsymbol{v}_k \mathrm{d}S_F}{v_k}. \qquad \text{(XXVI, 2—9)}$$

Dacă vectorii $\boldsymbol{J}$ și $\boldsymbol{E}$ sînt coliniari, avînd direcția axei OX, atunci

$$(\boldsymbol{v}_k \boldsymbol{v}_k \cdot \boldsymbol{E})_x = v_x^2 E_x$$

și cum $v_x^2 = \frac{v^2}{3}$,

$$\sigma = \frac{1}{4\pi^3}\frac{e^2\tau}{\hbar}\frac{1}{3}\int v \, \mathrm{d}S_F \qquad \text{(XXVI, 2—10)}$$

sau

$$\sigma = \frac{1}{4\pi^3}\frac{e^2}{\hbar}\int \lambda \mathrm{d}S_F. \qquad \text{(XXVI, 2—11)}$$

Expresia (XXVI, 2—6), pentru $(\boldsymbol{v}_k \boldsymbol{v}_k \cdot \boldsymbol{E})_x = \frac{v^2}{3} E_x$ și $\boldsymbol{p} = \hbar\boldsymbol{k}$, conduce la forma sa particulară pentru componenta vectorului densitate de curent pe axa OX.

$$J_x = \frac{2e^2\tau}{3h^3}\int\left(-\frac{\partial f^0}{\partial \varepsilon}\right) v^2 \, \mathrm{d}\boldsymbol{p} E_x. \qquad \text{(XXVI, 2—12)}$$

BCUIASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Întrucît

$$\mathrm{d}\boldsymbol{p} = 4\pi p^2\,\mathrm{d}p$$

și

$$\left(-\frac{\partial f^0}{\partial \varepsilon}\right) v^2 = \left(-\frac{\partial f^0}{\partial \varepsilon}\right) v\, v = \left(-\frac{\partial f^0}{\partial \varepsilon}\right)\frac{\partial \varepsilon}{\partial p}\,\frac{p}{\overset{*}{m}} = \left(-\frac{\partial f^0}{\partial p}\right)\frac{p}{\overset{*}{m}},$$

expresia (XXVI, 2—12) se transcrie după cum urmează :

$$J_x = \frac{2}{3}\,\frac{e^2\tau}{\overset{*}{m}}\,E_x \int_0^\infty 4\pi p^3 \mathrm{d}p \left(-\frac{\partial f^0}{\partial p}\right). \qquad \text{(XXVI, 2—13)}$$

Operînd o integrare prin părți, se obține :

$$J_x = \frac{2e^2\tau}{3h^3\overset{*}{m}}\,E_x\left(-4\pi^2 p^3 f^0\Big|_0^\infty + 3\int_0^\infty 4\pi p^2\,\mathrm{d}p\, f^0\right). \qquad \text{(XXVI, 2—14)}$$

Întrucît $f^0_\infty = 0$, partea integrată se anulează, așa încît :

$$J_x = \frac{e^2\tau\,E_x}{\overset{*}{m}}\cdot\frac{2}{h^3}\int_0^\infty f^0\,4\pi p^2\,\mathrm{d}p = \frac{e^2\tau\,E_x}{\overset{*}{m}}\,\frac{2}{h^3}\int_0^\infty f^0\,\mathrm{d}\boldsymbol{p} =$$

$$= \frac{e^2\tau\,E_x}{\overset{*}{m}}\,\frac{1}{4\pi^3}\int_0^\infty f^0_{\boldsymbol{k}}\,\mathrm{d}\boldsymbol{k}. \qquad \text{(XXVI, 2—15)}$$

Ținînd seama de relația (XXVI, 1—7), expresia precedentă devine :

$$J_x = \frac{e^2\tau n\,E_x}{\overset{*}{m}}$$

și

$$\sigma = \frac{e^2\tau n}{\overset{*}{m}}.$$

S-au regăsit pe această cale formulele (XXV, 7—15) și (XXV, 7—16) stabilite în capitolul anterior pe cale elementară.

3. CONDUCTIBILITATEA TERMICĂ ELECTRONICĂ ȘI FORȚA TERMOELECTROMOTOARE A METALELOR

Să considerăm influența concomitentă a unui cîmp electric și a unui gradient de temperatură asupra comportării gazului electronic. În asemenea condiții, din ecuația (XXVI, 1—15) se obține :

$$\Delta_{\boldsymbol{k}} = \left(-\frac{\partial f^0}{\partial \varepsilon}\right)\tau \boldsymbol{v}_{\boldsymbol{k}} \cdot \left[e\left(\boldsymbol{E} - \frac{1}{e}\,\frac{\partial \varepsilon_F}{\partial \boldsymbol{r}}\right) + \frac{\varepsilon(\boldsymbol{k}) - \varepsilon_F}{T}\left(-\frac{\partial T}{\partial \boldsymbol{r}}\right)\right]. \qquad \text{(XXVI, 3—1)}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Aplicînd formula (XXVI, 2—5) cu Δ_k dat de expresia (XXVI, 3—1) și operînd transformările descrise în paragraful precedent, se obține :

$$\boldsymbol{J} = \frac{1}{4\pi^3}\frac{e^2\tau}{\hbar}\iint \boldsymbol{v}_k\, \boldsymbol{v}_k \left(-\frac{\partial f^0}{\partial \varepsilon}\right)\frac{\mathrm{d}S}{v_k}\,\mathrm{d}\varepsilon \cdot \left(\boldsymbol{E} - \frac{1}{e}\frac{\partial \varepsilon_F}{\partial \boldsymbol{r}}\right) +$$

$$+ \frac{1}{4\pi^3}\frac{e\tau}{\hbar}\iint \boldsymbol{v}_k\, \boldsymbol{v}_k \left(\frac{\varepsilon - \varepsilon_F}{T}\right)\left(-\frac{\partial f^0}{\partial \varepsilon}\right)\frac{\mathrm{d}S}{v_k}\,\mathrm{d}\varepsilon \cdot \left(-\frac{\partial T}{\partial \boldsymbol{r}}\right). \qquad \text{(XXVI, 3—2)}$$

Vectorul densitate de curent se obține prin însumarea a doi termeni din care primul se datorește cîmpului electric și a fost analizat în paragraful precedent, iar cel de-al doilea se datorește gradientului de temperatură și reprezintă o densitate de curent termoelectric. În continuare, termenul $\frac{1}{e}\frac{\partial \varepsilon_F}{\partial \boldsymbol{r}}$ va fi înglobat în cîmpul electric, așa încît, menținînd notația $\boldsymbol{E}$, vom considera că aceasta desemnează vectorul cîmp efectiv.

Să considerăm acum vectorul flux termic al electronilor care, prin definiție, are forma :

$$\boldsymbol{q}_e = \frac{1}{4\pi^3}\int f_k\,[\varepsilon(\boldsymbol{k}) - \varepsilon_F]\,\boldsymbol{v}_k\,\mathrm{d}\boldsymbol{k}. \qquad \text{(XXVI, 3—3)}$$

În această formulă figurează expresia $\varepsilon(\boldsymbol{k}) - \varepsilon_F$ și nu energia internă $\varepsilon(\boldsymbol{k})$ întrucît, prin definiție, cantitatea de căldură transportată de un electron este egală cu diferența dintre energia a internă $\varepsilon(\boldsymbol{k})$ și energia sa liberă, egală cu potențialul chimic ε_F. Prelucrarea formulei XXVI, 3—3) conform procedeului aplicat pentru stabilirea expresiei (XXVI, 3—2), conduce a următorul rezultat :

$$\boldsymbol{q}_e = \frac{\tau e}{4\pi^3\hbar}\iint \boldsymbol{v}_k\, \boldsymbol{v}_k \left(-\frac{\partial f^0}{\partial \varepsilon}\right)\frac{\mathrm{d}S}{v_k}\,\mathrm{d}\varepsilon \cdot \boldsymbol{E} +$$

$$+ \frac{1}{4\pi^3}\frac{\tau}{\hbar}\frac{1}{T}\iint \boldsymbol{v}_k\, \boldsymbol{v}_k (\varepsilon - \varepsilon_F)^2 \left(-\frac{\partial f^0}{\partial \varepsilon}\right)\frac{\mathrm{d}S}{v_k}\,\mathrm{d}\varepsilon \cdot \left(-\frac{\partial T}{\partial \boldsymbol{r}}\right). \qquad \text{(XXVI, 3—4)}$$

Introducînd notația :

$$\mathrm{K}_n = \frac{1}{4\pi^3}\frac{\tau}{\hbar}\iint \boldsymbol{v}_k\, \boldsymbol{v}_k (\varepsilon - \varepsilon_F)^n \left(-\frac{\partial f^0}{\partial \varepsilon}\right)\frac{\mathrm{d}S}{v_k}\,\mathrm{d}\varepsilon, \qquad \text{(XXVI, 3—5)}$$

expresiile (XXVI, 3—2) și (XXVI, 3—4) pot fi transcrise după cum urmează :

$$\boldsymbol{J} = e^2\,\mathrm{K}_0 \cdot \boldsymbol{E} + \frac{e}{T}\,\mathrm{K}_1 \cdot \left(-\frac{\partial T}{\partial \boldsymbol{r}}\right), \qquad \text{(XXVI, 3—6)}$$

$$\boldsymbol{q}_e = e\,\mathrm{K}_1 \cdot \boldsymbol{E} + \frac{1}{T}\,\mathrm{K}_2 \cdot \left(-\frac{\partial T}{\partial \boldsymbol{r}}\right). \qquad \text{(XXVI, 3—7)}$$

Pentru calculul integralelor K_n, să considerăm expresia ce rezultă din comparația relațiilor (XXV, 7—3) și (XXV, 7—5). Aceasta are forma

$$\int_0^\infty \varphi(\varepsilon)\left(-\frac{\partial f^0}{\partial \varepsilon}\right)\mathrm{d}\varepsilon = \varphi(\varepsilon_F)\int_0^\infty \left(-\frac{\partial f^0}{\partial \varepsilon}\right)\mathrm{d}\varepsilon + \varphi'(\varepsilon_F)\int_0^\infty (\varepsilon - \varepsilon_F)\left(-\frac{\partial f^0}{\partial \varepsilon}\right)\mathrm{d}\varepsilon +$$

$$+ \frac{\varphi''(\varepsilon_F)}{2!}\int_0^\infty (\varepsilon - \varepsilon_F)^2 \left(\frac{\partial f^0}{\partial \varepsilon}\right)\mathrm{d}\varepsilon + \ldots \qquad \text{(XXVI, 3—8)}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

În dezvoltarea din membrul drept al expresiei (XXVI, 3—8) figurează integrale de forma $\frac{1}{n!}\int_0^\infty (\varepsilon - \varepsilon_F)^n \left(-\frac{\partial f^0}{\partial \varepsilon}\right) d\varepsilon$. Avînd în vedere definiția funcției de distribuție Fermi-Dirac f^0, derivata $\left(-\frac{\partial f^0}{\partial \varepsilon}\right)$ se poate calcula cu ușurință, așa încît:

$$\frac{1}{n!}\int_0^\infty (\varepsilon - \varepsilon_F)^n \left(-\frac{\partial f^0}{\partial \varepsilon}\right) d\varepsilon =$$

$$= \frac{(kT)^2}{n!}\int_0^\infty \left(\frac{\varepsilon - \varepsilon_F}{kT}\right)^2 \frac{e^{\frac{\varepsilon-\varepsilon_F}{kT}}}{(e^{\frac{\varepsilon-\varepsilon_F}{kT}}+1)^2} d\left(\frac{\varepsilon - \varepsilon_F}{kT}\right). \qquad \text{(XXVI, 3—9)}$$

Operînd în expresia (XXVI. 3—9) schimbarea de variabilă:

$$\frac{\varepsilon - \varepsilon_F}{kT} = \eta \qquad \text{(XXVI, 3—10)}$$

și aproximînd limita inferioară a integralei, $-\frac{\varepsilon_F}{kT}$, cu $-\infty$, avînd în vedere că $\frac{\varepsilon_F}{kT} \gg 1$, se obține:

$$\frac{1}{n!}\int_0^\infty (\varepsilon - \varepsilon_F)^n \left(-\frac{\partial f^0}{\partial \varepsilon}\right) d\varepsilon = \frac{(kt)^n}{n!}\int_{-\infty}^\infty \frac{\eta^n\, d\eta}{(e^\eta + 1)(1 + e^{-\eta})} \qquad \text{(XXVI, 3—11)}$$

sau, introducînd notația:

$$\frac{1}{n!}\int_{-\infty}^\infty \frac{\eta^n\, d\eta}{(e^\eta + 1)(1 + e^{-\eta})} = 2p_n,$$

rezultă:

$$\frac{1}{n!}\int_0^\infty (\varepsilon - \varepsilon_F)^n \left(-\frac{\partial f^0}{\partial \varepsilon}\right) d\varepsilon = \begin{cases} 2p_n (kT)^n & \text{pentru valori pare ale lui } n \\ 0 & \text{pentru valori impare ale lui } n \end{cases} \qquad \text{(XXVI, 3—12)}$$

Coeficienții $2p_n$ se obțin prin dezvoltarea în serie a exponențialelor în η, ajungîndu-se în final la sumele unor serii convergente. Pentru $n = 2$, se obține:

$$2p_2 = \frac{\pi^2}{6}.$$

Avînd în vedere cele arătate, expresia (XXVI, 3—8) poate fi pusă sub forma:

$$\int \varphi(\varepsilon) \left(-\frac{\partial f^0}{\partial \varepsilon}\right) d\varepsilon = \varphi(\varepsilon_F) + \frac{1}{6}\pi^2 (kT)^2 \varphi''(\varepsilon_F). \qquad \text{(XXVI, 3—13)}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Trecînd acum la calculul coeficienților tensoriali K, pe baza unor considerente similare celor din paragraful precedent, se obține:

$$K_0 = \frac{1}{4\pi^3} \frac{\tau}{\hbar} \int v_k v_k \frac{dS_F}{v_k}. \qquad \text{(XXVI, 3—14)}$$

Fie $K_0(\varepsilon)$ o funcție de forma (XXVI, 3—14) dar cu o suprafață arbitrară de energie constantă, în locul suprafeței Fermi. Se poate observa cu ușurință că alegînd o funcție $\varphi(\varepsilon)$ astfel încît:

$$\varphi(\varepsilon) = (\varepsilon - \varepsilon_F)^2 K_0(\varepsilon), \qquad \text{(XXVI, 3—15)}$$

expresia (XXVI, 3—13) permite calculul coeficientului K_2. Într-adevăr, ținînd seama că în asemenea condiții $\varphi(\varepsilon_F) = 0$, rezultă:

$$K_2 = \frac{1}{3} \pi^2 (kT)^2 K_0(\varepsilon_F). \qquad \text{(XXVI, 3—16)}$$

În mod analog, se obține:

$$K_1 = \frac{1}{3} \pi^2 (kT)^2 \left[\frac{\partial}{\partial \varepsilon} K_0(\varepsilon) \right]_{\varepsilon = \varepsilon_F}. \qquad \text{(XXVI, 3—17)}$$

Expresia (XXVI, 3—6) pentru $\frac{\partial T}{\partial \boldsymbol{r}} = 0$, conduce la următoarele formule generale ale vectorului densitate de curent electric și tensorului conductivitate electrică în absența gradientului de temperatură:

$$\boldsymbol{J} = e^2 K_0 \cdot \boldsymbol{E} \qquad \text{(XXVI, 3—18)}$$

și

$$\varsigma = e^2 K_0. \qquad \text{(XXVI, 3—19)}$$

3.1. CONDUCTIVITATEA TERMICĂ ELECTRONICĂ

Conductivitatea termică electronică poate fi identificată într-o primă aproximație cu coeficientul gradientului de temperatură din expresia (XXVI, 3—7). Se obține astfel:

$$K_{el} = \frac{1}{T} K_2 \qquad \text{(XXVI, 3—20)}$$

sau, ținînd seama de expresiile (XXVI, 3—16) și (XXVI. 3—19),

$$K_{el} = \frac{\pi^2 k^2 T}{3e^2} \varsigma. \qquad \text{(XXVI, 3—21)}$$

S-a regăsit astfel legea Wiedemann-Franz. Spre deosebire de expresia echivalentă (XXIV, 6—17) stabilită pe cale elementară, expresia (XXVI, 3—21) conține coeficientul $\frac{\pi^2}{3}$ în locul coeficientului 3.

Întrucît condiția $\boldsymbol{E} = 0$ nu poate fi realizată experimental, un calcul riguros al conductivității termice poate fi efectuat în ipoteza că $\boldsymbol{J} = 0$. Pentru această condiție ce se realizează în circuit deschis, din relația (XXVI, 3—6) se obține:

$$\boldsymbol{E} = \frac{1}{e^2} K_0^{-1} K_1 \frac{e}{T} \cdot \frac{\partial T}{\partial \boldsymbol{r}}. \qquad \text{(XXVI, 3—22)}$$

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Introducînd acest rezultat în relaţia (XXVI, 3—7), aceasta ia forma :

$$\boldsymbol{q}_e = \frac{1}{T}(K_2 - K_1 K_0^{-1} K_1)\left(-\frac{\partial T}{\partial \boldsymbol{r}}\right), \qquad \text{(XXVI, 3—23)}$$

care, comparată cu expresia fenomenologică :

$$\boldsymbol{q}_e = K_{el}\left(-\frac{\partial T}{\partial \boldsymbol{r}}\right), \qquad \text{(XXVI, 3—24)}$$

conduce la următoarea expresie generală a conductivităţii termice :

$$K_{el} = \frac{1}{T}(K_2 - K_1 K_0^{-1} K_1). \qquad \text{(XXVI, 3—25)}$$

3.2. FORŢA TERMOELECTROMOTOARE

Ecuaţia (XXVI, 3—6), cu condiţia $\boldsymbol{J} = 0$, conduce la următoarea relaţie dintre cîmpul electric $\boldsymbol{E}$ şi gradientul de temperatură $\frac{\partial T}{\partial \boldsymbol{r}}$:

$$\boldsymbol{E} = \frac{1}{eT}(K_0^{-1} K_1)\frac{\partial T}{\partial \boldsymbol{r}}. \qquad \text{(XXVI, 3—26)}$$

Factorul de proporţionalitate dintre cîmpul electric şi gradientul de temperatură este chiar valoarea absolută a forţei termoelectromotoare $|\alpha|$.

$$|\alpha| = \frac{1}{eT}(K_0^{-1} K_1). \qquad \text{(XXVI, 3—27)}$$

Ţinînd seama de relaţiile (XXVI, 3 — 14), (XXVI, 3 — 17) şi (XXVI, 3—19), relaţia (XXVI, 3—27) se transcrie în forma sa scalară :

$$|\alpha| = \frac{\pi^2}{3}\frac{k^2}{e} T \frac{\partial \ln \sigma(\varepsilon)}{\partial \varepsilon}\bigg|_{\varepsilon = \varepsilon_F}. \qquad \text{(XXVI, 3—28)}$$

Introducînd în relaţia (XXVI, 3—28), expresia (XXV, 7—22) pentru conductivitatea electrică $\sigma(\varepsilon)$, se obţine relaţia (XXV, 8—1) prezentată în capitolul anterior.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Capitolul XXVII

PROPRIETĂȚI OPTICE ALE CORPURILOR SOLIDE

1. GENERALITĂȚI

Alături de studiul însușirilor electrice ale solidelor, cercetarea proprietăților optice ale acestor corpuri contribuie cu o pondere importantă la lărgirea informației experimentale și adîncirea cunoștințelor referitoare la mișcarea corpusculelor din cristale, structura zonală, precum și diferitele tipuri de imperfecțiuni din rețelele cristaline.

Două dintre proprietățile optice caracteristice solidelor, corelate între ele, sînt absorbția și reflexia luminii.

Dacă I_0 reprezintă intensitatea unui fascicul luminos ce cade pe suprafața unui corp solid, I_R, intensitatea fasciculului reflectat și $I(x)$, intensitatea măsurată în lungul fasciculului ce se înregistrează într-un punct din interiorul solidului situat la distanța x de suprafață, atunci potrivit legii Lambert-Bouguer, rezultă [1]:

$$I(x) = I_0(1 - R)e^{-kx}, \qquad \text{(XXVII, 1—1)}$$

în care R este capacitatea de reflexie, definită prin relația:

$$R = \frac{I_R}{I_0}, \qquad \text{(XXVII, 1—2)}$$

iar k este coeficientul de absorbție. Date fiind valorile ridicate ale coeficientului de absorbție (de ordinul $10^5 - 10^6$ cm^{-1}), uneori, pentru caracterizarea absorbției se utilizează indicele de absorbție $n\chi$ ce se definește cu ajutorul relației:

$$k = \frac{4\pi n\chi}{\lambda}, \qquad \text{(XXVII, 1—3)}$$

în care n reprezintă indicele de refracție, iar λ lungimea de undă a radiației

Potrivit unui rezultat al teoriei electromagnetice a luminii, pentru o incidență normală a fasciculului incident, între capacitatea de reflexie, indicele de refracție și indicele de absorbție există relația:

$$R = \frac{(n-1)^2 + n^2\chi^2}{(n-1)^2 + n^2\chi^2}. \qquad \text{(XXVII, 1—4)}$$

Se observă că, pe măsura creșterii indicelui de absorbție, crește și capacitatea de reflexie. Pentru $\chi \gg 1$, capacitatea de reflexie ia valori apropiate de unitate. Pe baza celor arătate, urmează că un corp solid care absoarbe lumină într-un anumit domeniu de frecvență reflectă lumina în același domeniu. Pentru $\chi = 0$, potrivit formulei (XXVII, 1—4), capacitatea de reflexie este diferită de zero. Într-adevăr, în asemenea condiții:

$$R = \frac{(n-1)^2}{(n+1)^2}. \qquad \text{(XXVII, 1—5)}$$

[1] P. Kireev, op. cit., p. 557.

2. PROPRIETĂȚI OPTICE ALE DIELECTRICILOR ȘI SEMICONDUCTORILOR

În cadrul acestui paragraf vom prezenta unele însușiri optice ale dielectricilor și semiconductorilor, pornind de la analiza cu precădere a spectrelor de absorbție ale halogenurilor alcaline. Alegerea acestora se justifică prin studiile intensive referitoare la comportarea spectrală a halogenurilor alcaline care au condus la date certe și reprezentative, ce pot fi apreciate ca date de referință pentru însușirile optice ale solidelor nemetalice. Să considerăm pentru început comportarea spectrală a halogenurilor alcaline pure. Experiența a arătat că acești compuși, ca și alte solide nemetalice, absorb puternic radiații din domeniul ultraviolet al spectrului electromagnetic. În figura XXVII—1 se redau spectrele de absorbție ale unor halogenuri alcaline[1-4]. Cu excepția spectrului clorurii de cesiu ce constă din trei linii, spectrele clorurilor alcaline sînt constituite din cîte două linii. Tot din două linii sînt formate și spectrele fluorurilor alcaline. Spectrele bromurilor și iodurilor alcaline sînt ceva mai complicate, fiind constituite din cîte trei linii, două dintre acestea, din domeniul valorilor mari ale lungimilor de undă, fiind dedublate. Cît privește ultima linie din spectrele tuturor halogenurilor alcaline, corespunzătoare valorii celei mai mici a lungimii de undă, aceasta este simplă și are caracterul de limită a seriei, în domeniul lungimilor de undă și mai mici absorbția prezentînd un caracter continuu.

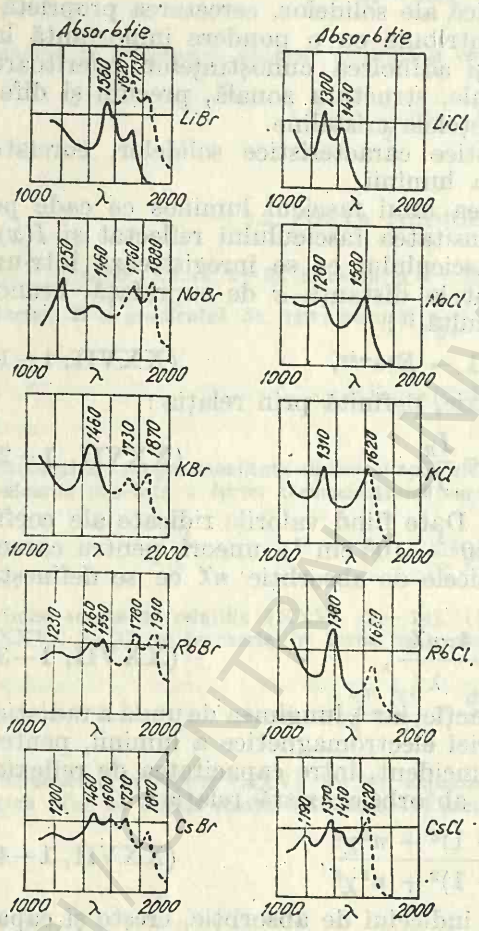


Fig. XXVII—1. — Spectrele de absorbție ale unor halogenuri alcaline după Schneider și O'Bryan — curbe continue; după Hilsch și Pohl — curbe întrerupte.

---

1) R. Hilsch, R. W. Pohl. *Z. Physik*, **59**, 812 (1930).
2) E. G. Schneider, H. H. O'Bryan, *Phys. Rev.*, **51**, 293 (1937).
3) N. F. Mott, R. W. Gurney, op. cit., p. 96.
4) P. W. M. Jacobs, F. C. Tompkins, în „Chemistry of the Solid State", edited by L. Garner, London, 1955, p. 58.

În vederea atribuirii liniilor din spectrele de absorbție ale halogenurilor alcaline, ne vom referi pentru început la spectrele mai simple ale fluorurilor și clorurilor.

Energia corespunzătoare liniei având lungimea de undă mai mare, λ_1, a fost atribuită de către von Hippel[1] transferului unui electron de la ionul de halogen la cationul vecin. Potrivit celor arătate în capitolul XXIII § 8, acest proces constă în tranziția electronului pe un nivel excitonic de tip Frenkel. Energia care însoțește această tranziție a fost calculată de către von Hippel, pe baza considerării următoarei succesiuni de transformări:

Transformarea	*Energia transformării*
1. Deplasarea unui anion dintr-un nod al rețelei la infinit	$\frac{\alpha e^2}{r_1}$ (α — constanta lui Madelung, r_1 — distanța dintre ionii din rețea)
2. Detașarea unui electron din ionul deplasat	E (E — afinitatea pentru electron)
3. Introducerea atomului neutru de halogen rezultat, în nodul anionic vacant	0
4. Deplasarea cationului din nodul vecin la infinit	$\frac{(\alpha - 1)e^2}{r_1}$
5. Atașarea electronului la cation	$-I$ (I — potențialul de ionizare)
6. Introducerea atomului metalic astfel rezultat în nodul cationic vacant	0

Fie W energia totală a acestei succesiuni de transformări. Evident,

$$W = \frac{(2\alpha - 1)e^2}{r_1} + E - I. \qquad \text{(XXVII, 2—1)}$$

Transferul unui electron de la anion la cation este însoțit de polarizarea ionilor înconjurători. Energia care însoțește acest proces, W_p, a fost calculată de Klemm[2,3], are forma unei energii de interacție de tip ion-dipol și este dată de expresia:

$$W_p = \frac{2{,}027\ e^2}{r^4}(\alpha_1 + \alpha_2), \qquad \text{(XXVII, 2—2)}$$

în care α_1 și α_2 reprezintă polarizabilitățile ionilor. Un calcul exact al poziției liniei cu lungimea de undă λ_1 necesită de asemenea luarea în considerare a energiilor de interacție dintre atomii metalului alcalin și

---

[1] A. von Hippel, *Z. Physik*, **101**, 680 (1936).
[2] W. Klemm, *Z. Physik*, **32**, 529 (1933).
[3] P. W. M. Jacobs, F. C. Tompkins, op. cit., p. 61.

de halogen cu atomii vecini Ω_+ și Ω_-, respectiv. Calculul acestor energii a fost efectuat de către de Boer [1]. Ținînd seama de cele arătate,

$$h\nu_1 = W - (W_p + \Omega_+ + \Omega_-), \qquad \text{(XXVII, 2—3)}$$

în care ν_1 reprezintă frecvența primei linii cu lungimea de undă λ_1 din spectrul de absorbție. În tabloul XXVII—1, se prezintă pentru comparație valorile energiei $h\nu_1$, calculate cu ajutorul formulei (XXVII, 2—3) și valorile experimentale ale aceleiași energii pentru trei cloruri alcaline. Concordanța poate fi apreciată ca foarte bună.

TABLOUL XXVII—1

Valorile energiilor ce figurează în formula (XXVII, 2—3), energia ($h\nu_1$) calculată și energia ($h\nu_1$) experimentală în eV [2]

Compus	W	W_p	Ω_+	Ω_-	$h\nu_1$ calc.	$h\nu_1$ exp.
NaCl	11,3	1,6	1,8	0,3	7,6	7,7
KCl	10,9	1,3	1,6	0,2	7,8	7,6
RbCl	10,5	1,2	1,6	0,1	7,6	7,4

La iradierea cristalelor de clorură de sodiu cu radiații avînd lungimi de undă mai mari de 1 280 Å (lungimea de undă a celei de-a doua linii din spectrul de absorbție), acestea nu devin fotoconductoare. Lipsa de fotoconductibilitate a acestor cristale la iradierea cu radiația de frecvența ν_1 arată că, în asemenea condiții, au loc tranziții ale electronilor din porțiunea superioară a benzii de valență, pe un nivel excitonic situat în banda interzisă sub banda de conducție. Existența mai multor linii în spectrele clorurii de cesiu, bromurilor și iodurilor alcaline, atestă existența mai multor nivele excitonice în porțiunea interzisă. Dedublarea înainte semnalată a unor linii excitonice din spectrele de absorbție ale bromurilor și iodurilor alcaline se datorește faptului că starea fundamentală a atomului de halogen este o stare de dublet, valorile separației fiind mici pentru fluor și clor (0,03 și 0,11 eV, respectiv) și importante pentru brom și iod (0,44 și 0,94 eV, respectiv)[3].

După cum s-a arătat în capitolul XXVIII § 8, nivelele energetice corespunzătoare stărilor excitonice se grupează în zone excitonice. Caracterul de „linie" manifestat de tranzițiile excitonice se explică prin existența unei reguli de selecție ce rezultă din conservarea impulsului în sistemul foton — exciton, potrivit căreia [4],

$$k_{\text{foton}} = k_{\text{exciton}}. \qquad \text{(XXVII, 2—4)}$$

Cum $k_{\text{foton}} = \dfrac{2\pi}{\lambda_{\text{foton}}}$ și $\lambda_{\text{foton}} \simeq 5.10^{-5}$ cm, urmează că numărul de undă al radiației are valoarea aproximativă $k_{\text{foton}} \simeq 10^5$ cm^{-1}. Pe de altă parte, într-o zonă excitonică, numărul de undă poate lua valori cuprinse

[1] P. W. M. Jacobs, F. C. Tompkins, op. cit., p. 62.
[2] Ibidem, p. 61.
[3] N. F. Mott, R. W. Gurney, op. cit., p. 95.
[4] V. Sergiescu, op. cit., p. 236.

între 0 și $\frac{\pi}{a} \simeq 3 \cdot 10^8$ cm. Condiția (XXVII, 2—4) poate fi îndeplinită deci numai pentru tranziții ale electronului între limita superioară a zonei de valență și limita inferioară a zonei excitonice, tranziții care se manifestă în spectrul de absorbție prin linii relativ înguste.

După cum rezultă din figura XXVII—1, liniile excitonice prezintă totuși o oarecare lărgime. Explicația lărgirii liniilor excitonice constă în aceea că interacția radiației cu rețeaua conduce la apariția concomitentă a unui exciton și a unui fonon. Conservarea energiei în sistemul foton-exciton-fonon, care ca să fie satisfăcută condiția:

$$\varepsilon_{\text{foton}} = \varepsilon_{\text{exciton}} + \varepsilon_{\text{fonon}}. \qquad \text{(XXVII, 2—5)}$$

Cum $\varepsilon_{\text{fonon}} \simeq 0{,}03$ eV ($\nu_{\text{fonon}} \simeq 10^{13}$ s^{-1}) și $\varepsilon_{\text{foton}} \simeq 1$ eV, urmează că o mică fracțiune din energia absorbită îi revine fononului. Această repartiție parțială a energiei absorbite pe fonon este responsabilă de lărgirea observată a liniilor excitonice.

Linia având lungimea de undă cea mai mică, λ_2, din spectrele de absorbție în ultraviolet a halogenurilor alcaline, constituind limita seriei, a fost atribuită tranziției electronului din limita superioară a zonei de valență la limita inferioară a zonei de conducție. Frecvența acestei tranziții, ν_2, poate fi în principiu calculată pe baza următorului ciclu de transformări [1]:

Transformarea	*Energia transformării*
1. Tranziția unui electron al ionului de halogen (din limita superioară a zonei de valență la limita inferioară a zonei de conducție)	$h\,\nu_2$
2. Detașarea electronului în afara cristalului	χ
3. Detașarea atomului de halogen din rețea	0
4. Atașarea electronului la atomul de halogen	$-E$
5. Introducerea atomului de halogen în nodul anionic vacant	$-(\varepsilon_r - W_p)$,

ε_r și W_p fiind energiile de rețea și de polarizare cu care s-a operat la calculul energiei de formare a vacanțelor ionice. Din condiția de anulare a sumei algebrice a energiilor ce însoțesc diferitele procese din ciclul prezentat, se obține:

$$h\nu_2 = \varepsilon_r - W_p + E - \chi. \qquad \text{(XXVII, 2—6)}$$

[1] P. W. M. Jacobs, F. C. Tompkins, op. cit., p. 63.

BCU CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Avînd în vedere că valoarea energiei corespunzătoare limitei inferioare de conducție, χ, nu se cunoaște decît pentru clorura de sodiu, Mott [1] a aplicat formula (XXVII, 2—6) pentru calculul acesteia. Pentru clorura de sodiu s-a găsit $\chi = -0{,}53$ eV în acord satisfăcător cu valoarea experimentală $\chi = -0{,}5$ eV, obținută din măsurători ale pragului roșu pentru emisia fotoelectrică a sodiului metalic [2] și de curenți fotoelectrici în cristale de clorură de sodiu, colorate cu sodiu coloidal [3].

Unele precizări referitoare la tranzițiile interzonale pot fi obținute pe baza considerării elementului de matrice al perturbației V_{12} proporțional cu probabilitatea de tranziție [4]. Prin definiție, elementul de matrice al perturbației este dat de expresia [5]:

$$V_{12} = \int \overset{*}{\psi}_1 \, V \, \psi_2 \, d\varphi, \qquad \text{(XXVII, 2—7)}$$

în care ψ_1 și ψ_2 sînt funcțiile de undă temporale ce descriu starea electronului după și înainte de tranziție, iar V energia de perturbație care este de fapt energia electronului în cîmpul electromagnetic variabil al undei luminoase. Funcțiile de undă ψ_1 și ψ_2 au forma undelor plane modulate,

$$\psi_1 = u_1 \, e^{2\pi i(k_1 \cdot r - \frac{\varepsilon_1}{h} t)}, \qquad \text{(XXVII, 2—8}$$

$$\psi_2 = u_2 \, e^{2\pi i(k_2 \cdot r - \frac{\varepsilon_2}{h} t)}, \qquad \text{(XXVII, 2—9)}$$

în care

$$k_1 = \frac{k_1}{2\pi}$$

și

$$k_2 = \frac{k_2}{2\pi},$$

k_1 și k_2 fiind numerele de undă care figurează în expresiile orbitalelor ce descriu comportarea electronilor în cristale. Energia de perturbație V este dată de expresia:

$$V = V \, e^{i2\pi(q \cdot r - \nu t)}, \qquad \text{(XXVII, 2—10)}$$

în care

$$q = \frac{1}{\lambda},$$

---

[1] N. F. Mott, *Trans. Faraday Soc.*, **34**, 500 (1938).
[2] N. F. Mott, R. W. Gurney, op. cit., p. 73.
[3] Z. Gyulai, Z. *Physik*, **35**, 411 (1926).
[4] Vol. I, 1, p. 365.
[5] L. S. Stilbans, op. cit., p. 404.

λ fiind lungimea de undă a radiației aplicate. Ținînd seama de relațiile (XXVII, 2—8) — (XXVII, 2—10), în expresia (XXVII, 2—7) se pot evidenția factorii :

$$e^{i(k_1-k_2-q)\cdot r}$$

și

$$e^{i\frac{\varepsilon_1-\varepsilon_2-h\nu}{h}t},$$

care oscilează rapid în spațiu și timp, în afara cazului cînd :

$$k_1 - k_2 = q \qquad \text{(XXVII, 2—11)}$$

și

$$\varepsilon_1 - \varepsilon_2 = h\nu, \qquad \text{(XXVII, 2—12)}$$

ce determină valori maxime ale probabilității de tranziție [1]. Ținînd seama că, pentru lungimile de undă ale radiațiilor corespunzătoare tranzițiilor interzonale, $q < k_1, k_2$, rezultă :

$$k_1 = k_2$$

și

$$k_1 = k_2. \qquad \text{(XXVII, 2—13)}$$

Ajungem astfel la concluzia că, sub acțiunea radiației electromagnetice, au loc tranziții interzonale. Asemenea tranziții sînt denumite *tranziții verticale* sau *directe* și sînt reprezentate în schema zonală redusă prin linii verticale (fig. XXVII—2 *a*)[2]. În unele cazuri, structura zonală particulară a unor solide poate să determine și tranziții oblice pentru care $\Delta k \neq 0$. În figura XXVII—2 *b* se redă schema zonală redusă a germaniului [3]. Respectarea relației (XXVII, 2—13) implică o tranziție cu frecvența :

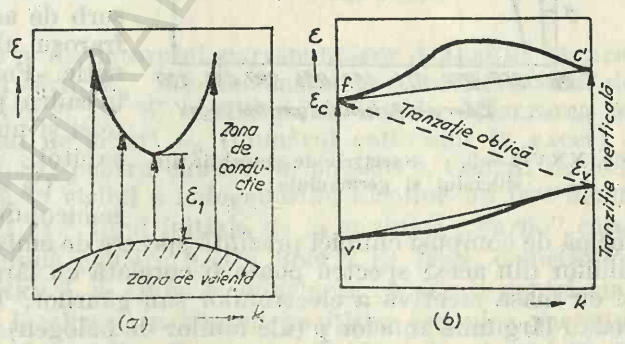


Fig. XXVII—2. — Tipuri de tranziții în cristale : *a*) schema tranzițiilor verticale ; *b*) schema tranzițiilor oblice.

$$\nu' = \frac{\varepsilon_c' - \varepsilon_v}{h},$$

[1] Vol I, 1, p. 365.
[2] N. B. Hanay, op, cit., p. 382.
[3] F. Herman, *Phys. Rev.*, 95, 847 (1954).

în care diferența $\varepsilon'_c - \varepsilon_v$ este superioară diferenței $\varepsilon_c - \varepsilon_v$, egală cu porțiunea interzisă

$$\varepsilon'_c - \varepsilon_v > \varepsilon_c - \varepsilon_v = U.$$

Deși pentru germaniu și siliciu se constată o creștere importantă a absorbției, pentru $\nu = \frac{U}{h}$ (fig. XXVII—3) [1], spectrele de absorbție ale acestor semiconductori arată că regula de selecție (XXVII, 2—13) este întrucîtva slăbită. După Hall, Bardeen și Blatt [2], fenomenul poate fi explicat prin luarea în considerare a interacției foton, electron, fonon. Electronul excitat optic din starea i în starea c' (fig. XXVII—2 b) se deplasează din c' în f(limita inferioară a zonei de conducție) cu emisia unui fonon. În mod analog, dacă tranziția are loc din v' în f, gaura pozitivă se deplasează din v' în i (limita superioară a zonei de valență) cu absorbția unui fonon. Tranzițiile oblice au loc deci în conformitate cu regula de selecție,

$$k_1 = k_2 \pm k_{\text{fonon}}. \quad \text{(XXVII, 2—14)}$$

Dielectricii și semiconductorii absorb de asemenea în domeniul infraroșu al spectrului electromagnetic. Fenomenul a fost analizat în cadrul prezentării vibrațiilor rețelei și nu va mai fi reluat în acest capitol.

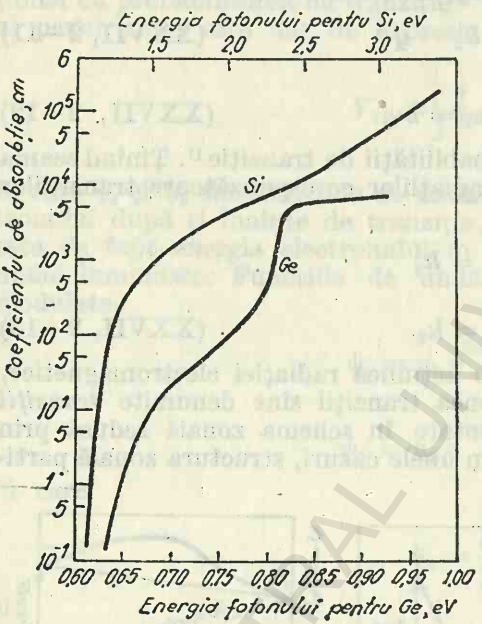


Fig. XXVII — 3. — Spectrele de absorbție ale siliciului și germaniului.

Ca și metalele, dielectricii și semiconductorii elementari sau sub formă de compuși chimici prezintă spectre de emisie a razelor X. Lărgimea liniilor din acest spectru poate fi corelată cu lărgimea zonelor energetice și cu masa efectivă a electronilor sau găurilor. În tabloul XXVII—2 se redau lărgimile zonelor p (ale ionilor de halogen) pentru cîteva halogenuri alcaline [3].

TABLOUL XXVII—2

Lărgimea zonelor p, în eV

LiF	NaF	KF	LiBr	NaBr	KBr	RbBr	AgBr	CsI
2,1	1,7	1,5	1,2	0,75	0,55	0,45	1,1	0,7

[1] W. C. Dash, R. Newman, *Phys. Rev.*, **99**, 1151 (1955).
[2] L. H. Hall, J. Bardeen, F. J. Blatt, *Phys. Rev.*, **95**, 559 (1954).
[3] N. F. Mott, R. W. Gurney, op. cit., p. 79.

2.1. CENTRI DE CULOARE ÎN HALOGENURILE ALCALINE

În afară de absorbţia în domeniul ultraviolet şi infraroşu, analizată în paragraful precedent, dielectricii şi semiconductorii dopaţi sau nestoechiometrici prezintă o absorbţie caracteristică în domeniul vizibil.

Centrii F. După cum am mai arătat, încălzirea halogenurilor alcaline în atmosfera vaporilor metalului alcalin determină colorarea acestor substanţe, culoarea fiind persistentă în timp. Efecte similare se observă la iradierea halogenurilor alcaline cu radiaţii ultraviolete, raze X sau fascicule de electroni. Culoarea apărută în urma iradierii se estompează treptat în timp. Cercetarea spectrelor de absorbţie ale halogenurilor alcaline colorate a arătat că acestea prezintă o bandă caracteristică de absorbţie în domeniul vizibil [1] (fig. XXVII—4). Pe baza teoriei clasice a dispersiei, s-a putut arăta că numărul de centri responsabili de absorbţie, n_0', este dat de expresia [2]:

$$n_0 f = 1{,}3 \cdot 10^{17} \frac{n}{(n^2+2)^2} k_m W,$$

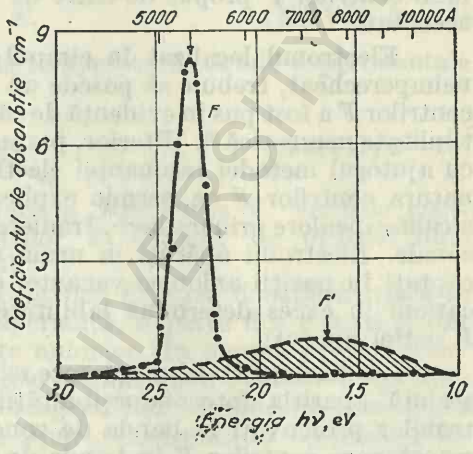


Fig. XXVII—4. — Benzile F şi F' ale clorurii de potasiu.

în care f reprezintă tăria oscilatorului corespunzător tranziţiei optice, n indicele de refracţie al sării, k_m valoarea maximă a coeficientului de absorbţie exprimată în cm^{-1}, iar W semilărgimea benzii. Măsurarea pe cale chimică a numărului de centri n_0 (numărul cationilor în exces) a condus la valoarea $f = 0{,}81$, pentru clorura de potasiu [3]. Centrii responsabili de absorbţia optică în vizibil a halogenurilor alcaline au fost denumiţi de către Pohl centri F (F fiind iniţiala de la cuvîntul „Farbe" care, în limba germană, înseamnă culoare) [4]. De Boer [5], pe baza cercetărilor anterioare ale lui Schottky [6], a ajuns la concluzia că aceşti centri sînt constituiţi din electroni localizaţi în cîmpul poziţiilor anionice vacante. Potrivit unui alt model al centrilor F propus de către Landau şi Mott, centrii F sînt constituiţi din electroni localizaţi pe cationii excedentari care se găsesc în poziţii interstiţiale [7]. Utilizînd simbolurile lui Rees

---

[1] P. W. M. Jacobs, F. C. Tompkins, op. cit., p. 77.
[2] A. Smakula, *Z. Physik*, **59**, 603 (1930).
[3] F. G. Kleinschrod, *Ann. Phys.* **27**, 97 (1936),.
[4] R. W. Pohl, *Proc. Phys. Soc.*, **49**, 3 (1937) număr suplimentar ; *Phys. Z.*, **39**, 36(1938).
[5] J. H. de Boer, *Rec. Trav. Chim.*, **58**, 601 (1937).
[6] W. Schottky, *Z. Phys. Chem.*, **29**, 335 (1935).
[7] K. Hauffe, op. cit., p. 88.

pentru notarea imperfecțiunilor de rețea, centrii F ar putea fi formulați după cum urmează :

— în varianta de Boer : $(e_\delta, X^-_{1-\delta} | \square^-)$,

— în varianta Landau-Mott : $(e_\delta | M^+_{e\,\delta} | \triangle)$.

Cu ajutorul unui experiment simplu, efectuat de către Witt [1], s-a putut arăta că densitatea clorurii de potasiu colorate este inferioară densității clorurii de potasiu normale. Acest rezultat pledează în favoarea modelului centrilor F propus de către de Boer, model care este astăzi unanim acceptat.

Electronul localizat în cîmpul unei poziții anionice vacante, fiind neîmperecheat, trebuie să posede un moment magnetic. Paramagnetismul centrilor F a fost pus în evidență de către Jensen prin măsurători de susceptibilitate magnetică [2]. Ulterior, paramagnetismul centrilor F a fost studiat cu ajutorul metodei rezonanței electronice de spin [3]. Cele arătate privind natura centrilor F ne permit explicarea apariției acestora în halogenurile alcaline incolore prin iradiere. Iradierea are drept consecință tranziții interzonale. Electronii apăruți în urma unor astfel de tranziții sînt ulterior captați în poziții anionice vacante, dînd naștere centrilor F. Lipsa unor cationi în exces determină labilitatea vacanțelor anionice și a centrilor F astfel apăruți.

Iradierea cristalelor colorate cu radiații din banda F are drept consecință apariția fotoconductibilității. Liberul parcurs mijlociu al electronilor promovați în banda de conducție de pe nivelele donoare corespunzătoare centrilor F în banda de conducție, λ_F, este dat de expresia [4]

$$\lambda_F = u E \tau,$$

în care u reprezintă mobilitatea electronilor, E cîmpul electric aplicat, iar τ este viața mijlocie a electronului, adică timpul mediu dintre două captări succesive ale unui electron în cîmpul unei vacanțe anionice. La temperaturi joase, în urma iradierii, dispare banda F și apare o altă bandă la lungimi de undă mai mari, denumită banda F'. Concomitent dispare și fotoconductibilitatea. La —100°C, liberul parcurs mijlociu, λ_F, se dovedește a fi invers proporțional cu concentrația centrilor F. Centrii F funcționează în asemenea condiții drept capcane, putînd reține în cîmpul vacanței anionice încă un electron. Într-adevăr, s-a stabilit pe cale experimentală că randamentul cuantic al dispariției centrilor F (numărul centrilor F dispăruți pentru o cuantă de energie luminoasă) în intervalul 170°—190°K are o valoare apropiată de 2. Banda F' poate fi deci atribuită unor centri F', constituiți din doi electroni localizați în cîmpul unei vacanțe anionice. Ridicarea temperaturii are drept consecință dispariția benzii F' și regenerarea benzii F.

---

[1] H. Witt, *Nachr. Akad. Wiss. Göttingen, math-physik.* Kl. II-a ; *Math-phys-chem.* Abt., Nr. 4, 17 (1952).

[2] R. Jensen, *Ann. Phys.*, **24**, 161 (1939).

[3] E. Hutchinson, *Phys. Rev.*, **75**, 1769 (1949).

[4] R. W. M. Jacobs, F. C. Tompkins, op. cit., p. 76.

Plasarea unui cristal nestoechiometric prin exces de cationi și, ca atare, colorat, al unei halogenuri alcaline între doi electrozi prin care se aplică un cîmp electric de cîteva sute de V. cm,$^{-1}$ și încălzirea cristalului la cîteva sute de grade centigrade, are drept consecință migrarea culorii către anod [1]. Experiența a arătat că între regiunile colorate și necolorate apare o limită netă care se deplasează în cîmp cu viteză constantă. Fenomenul descris este cunoscut sub numele de *migrarea centrilor F*. Viteza de migrare v se dovedește a fi proporțională cu cîmpul aplicat, constanta de proporționalitate fiind egală cu mobilitatea u a centrului colorat :

$$v = u\,E. \qquad \text{(XXVII, 2—15)}$$

Cît privește dependența mobilității de temperatură, datele experimentale verifică legea :

$$u = u_0\, e^{-\frac{\omega}{kT}}, \qquad \text{(XXVII, 2—16)}$$

factorul preexponențial fiind de ordinul a 100 cm^2/s·V. Valorile energiei de activare a mobilității centrilor F, ω, sînt de ordinul unui electronvolt (vezi tabloul XXVII—3).

Fenomenul descris al migrării centrilor F poate fi explicat dacă se ține seama că, la temperatura de experiență, o parte din centrii F sînt disociați în electroni liberi și vacanțe anionice. În cîmpul aplicat, electronii migrează către anod iar vacanțele anionice către catod. Dată fiind dezordinea termică care, în cazul halogenurilor alcaline, se manifestă prin existența vacanțelor de ambele tipuri, electronii, în deplasarea lor către anod, vor fi captați de porțiunile din cristal pe care le traversează colorîndu-le. Pentru concentrații mici ale centrilor F, se poate presupune valabilitatea expresiei :

$$v = \alpha_F v_e, \qquad \text{(XXVII, 2—17)}$$

în care α_F reprezintă fracțiunea de centri F disociați, iar v_e viteza electronului liber. Pentru stabilirea semnificației energiei de activare a migrării centrilor F, ω, să considerăm un cristal de halogenură alcalină cu N perechi de ioni și n centri F, proveniți din n atomi de metal în exces. Fie x numărul centrilor F disociați și E_F energia de disociere a unui centru F, adică energia necesară promovării electronului de pe nivelul adițional fundamental al acestui centru la limita inferioară a benzii de conducție. Să presupunem că, în urma dezordonării termice la temperatura T, în cristal au apărut N^h perechi vacanțe, energia de formare a unei asemenea perechi fiind egală cu E^h. Valorile de echilibru ale mărimilor N^h și x înainte definite se pot obține din condițiile de minimizare a energiei libere :

$$\frac{\partial A}{\partial N^h} = 0 \qquad \text{(XXVII, 2—18)}$$

și

$$\frac{\partial A}{\partial x} = 0. \qquad \text{(XXVII, 2—19)}$$

[1] N. F. Mott, R. W, Gurney, op. cit., p. 140.

Entropia S_1, corespunzătoare dispunerii celor N^h vacanțe cationice în cele $N+N^h+n$ noduri cationice, este dată de relația:

$$S_1 = k \ln \frac{(N + N^h + x)!}{(N + n)!\, N^h!}. \qquad \text{(XXVII, 2—20)}$$

Avînd în vedere că dintre cele $N + N^h + n$ noduri anionice, $N^h + x$ sînt vacante, iar $n - x$ sînt ocupate de centrii F, entropia S_2 corespunzătoare dispunerii celor $N^h + x$ vacanțe în nodurile anionice are forma:

$$S_2 = k \ln \frac{(N + N^h + n)!}{(N^h + x)!\,(n - x)!\, N!}. \qquad \text{(XXVII, 2—21)}$$

Energia internă asociată formării celor N^h perechi vacante și x centri F disociați, E, este dată de suma:

$$E = N^h E^h + xE_F. \qquad \text{(XXVII, 2—22)}$$

Presupunînd că gazul electronic este destul de rarefiat și se găsește la o temperatură suficient de ridicată pentru a putea fi descris cu ajutorul statisticii clasice, rezultă că energia liberă a celor x electroni din banda de conducție, A_e, poate fi exprimată cu ajutorul formulei [1]:

$$A_e = -xkT\left[\ln\left(\frac{2\pi \overset{*}{m} kT}{h^2}\right)^{3/2} \frac{V}{x} + 1\right], \qquad \text{(XXVII, 2—23)}$$

în care V este volumul cristalului.

Energia liberă totală A, asociată celor N^h perechi vacanțe, x centri F disociați și x electroni în banda de conducție, are deci forma:

$$A = N^h E^h + xE_F - kT \ln \frac{(N + N^h + n)!}{(N + n)!\, N^h!} - kT \ln \frac{(N + N^h + n)!}{(N^h + n)!\,(n - x)!\, N!} -$$

$$- xkT\left[\ln\left(\frac{2\pi \overset{*}{m} kT}{h^2}\right)^{3/2} + \ln \frac{V}{x} + 1\right]. \qquad \text{(XXVII, 2—24)}$$

Aplicînd acum expresiei (XXVII, 2—24), condiția (XXVII, 2—18), pentru $N \gg \overset{*}{N}{}^h$ și $\overset{*}{N}{}^h > x$, se obține:

$$\overset{*}{N}{}^h = N e^{-\frac{E^h}{2kT}}. \qquad \text{(XXIII, 4—44)}$$

[1] N. F. Mott, R. W. Gurney, op. cit., p. 142, 157.

S-a regăsit astfel, după cum era de așteptat, relația (XXIII, 4—44). Aplicarea condiției (XXVII, 2—19) în expresia (XXVII, 2—24) conduce la :

$$\frac{\overset{*}{x}(\overset{*}{N}^h + \overset{*}{x})}{n - \overset{*}{x}} = \left(\frac{2\pi \overset{*}{m} kT}{h^2}\right)^{3/2} V e^{-\frac{E_F}{kT}}, \quad \text{(XXVII, 2—25)}$$

care, pentru $\overset{*}{N}^h > \overset{*}{x}$ și $n > \overset{*}{x}$, ia forma simplă :

$$\frac{\overset{*}{x}\,\overset{*}{N}^h}{n} = \left(\frac{2\pi \overset{*}{m} kT}{h^2}\right)^{3/2} V e^{-\frac{E_F}{kT}}. \quad \text{(XXVII, 2—26)}$$

Ținînd seama de relația (XXIII, 4—44), expresia (XXVII, 2—26) poate fi transcrisă în forma :

$$\overset{*}{x} = \frac{nV}{N}\left(\frac{2\pi \overset{*}{m} kT}{h^2}\right)^{3/2} e^{\frac{-E_F - \frac{E^h}{2}}{kT}}. \quad \text{(XXVII, 2—27)}$$

Avînd în vedere relațiile (XXVII, 2—15) — (XXVII, 2—17), precum și faptul că în relația (XXVII, 2—17), $\alpha_F \propto \overset{*}{x}$, urmează că energia de activare a mobilității centrilor F devine :

$$\omega = E_F - \frac{1}{2} E^h. \quad \text{(XXVII, 2—28)}$$

Relația (XXVII, 2—28) poate fi aplicată pentru calculul energiei de disociere a centrilor F, E_F. În tabloul XXVII—3 [1] se compară rezultatele unui asemenea calcul pentru trei halogenuri alcaline, cu valorile experimentale (energiile $h\nu$ corespunzătoare maximelor de absorbție din banda F).

TABLOUL XXVII—3

Energiile de disociere ale centrilor F calculate cu ajutorul relației (XXVII, 2—28) și valorile energiilor corespunzătoare maximelor de absorbție în benzile F (eV)

Compusul	ω experimental	$\frac{1}{2} E^h$	E_F	$h\nu$ observat
NaCl	0,94	0,95	1,89	2,7
KCl	1,00	0,95	1,95	2,3
KBr	0,84	0,94	1,78	2,05

[1] N. F. Mott, R. W. Gurney, op. cit., p. 143.

BCU IAȘI CENTRALĂ UNIVERSITY LIBRARY

Examinarea datelor prezentate în acest tablou arată că valorile termice ale energiei de disociere a centrilor F sînt inferioare valorilor optice ale aceleiaşi mărimi. Amînînd deocamdată explicarea acestei regularităţi, ne propunem în continuare o succintă analiză a echilibrului ce se instituie între o halogenură alcalină şi vaporii metalului alcalin, în scopul evaluării energiei W_F care se degajă la adăugarea unui atom metalic în reţea cu formarea unui centru F.

Energia liberă asociată cu n atomi metalici în fază de vapori A_n are forma:

$$A_n = -nkT\left[\ln\left(\frac{2\pi\, m\, kT}{h^2}\right)^{3/2}\frac{V}{n}+1\right]. \quad \text{(XXVII, 2—29)}$$

Dacă reţeaua conţine N perechi de ioni şi n_F ioni pozitivi în exces (n_F centri F), contribuţia centrilor F la entropia cristalului, S_F, presupunînd că echilibrul se instituie la o temperatură suficient de joasă pentru neglijarea disocierii acestor centri, este:

$$S_F = k\ln\frac{(N+n_F)!}{N_F!\,N!}, \quad \text{(XXVII, 2—30)}$$

energia liberă asociată celor n_F centri F, A_F, fiind dată de expresia:

$$A_F = n_F W_F - kT\ln\frac{(N+n_F)!}{n_F!\,N!}. \quad \text{(XXVII, 2—31)}$$

La echilibru, variaţia energiei libere a gazului corespunzătoare trecerii unui atom din fază gazoasă în cristalul ionic, $\frac{\partial A_n}{\partial n}$, trebuie să fie egală cu variaţia energiei libere a cristalului în urma adăugării unui centru F, $\frac{\partial A_F}{\partial n_F}$, adică:

$$-kT\ln\left(\frac{2\pi m\, kT}{h^2}\right)^{3/2}\frac{1}{n_v} = W_F - kT\ln\frac{N+n_F}{N_F}, \quad \text{(XXVII, 2—32)}$$

în care n_v reprezintă numărul atomilor metalici în fază de vapori pe unitatea de volum. Din relaţia (XXVII, 2—32) se obţine cu uşurinţă expresia:

$$\frac{n_F}{N+n_F} = n_v\left(\frac{h^2}{2\pi\, m\, kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{W_F}{kT}}. \quad \text{(XXVII, 2—33)}$$

În figura XXVII—5 se redau dreptele $\left(\ln\frac{n_F}{n_v}, \frac{1}{T}\right)$ pentru clorura de potasiu şi bromura de potasiu. Din pantele acestor drepte se obţine:

$W_F = -0{,}10$ eV pentru clorura de potasiu și $W_F = -0{,}25$ eV pentru bromura de potasiu [1]. Cît privește diferența înainte semnalată dintre energiile termică și optică de activare a centrilor F, aceasta admite o explicație relativ simplă [2]. Promovarea unui electron din cîmpul unei vacanțe anionice în banda de conducție prin iradiere în banda F, are loc, potrivit principiului lui Franck-Condon, fără modificarea pozițiilor ionilor înconjurători. Energia și poziția electronului, după ce actul de absorbție a luminii a avut loc, diferă de energia și poziția electronului în starea sa inițială. În asemenea condiții, ionii ce înconjură centrul F (sau un centru de impuritate în general) se vor deplasa către o nouă poziție de echilibru corespunzătoare stării excitate a electronului, eliberînd o cantitate de energie. Fie U energia astfel eliberată. Cele afirmate pot fi vizualizate cu ajutorul curbelor din figura XXVII—6 ce redau energia cristalului în funcție de coordonata x care desemnează poziția unuia din ionii ce coordinează centrul F. Curba I corespunde stării fundamentale a centrului F cu electronul localizat în cîmpul vacanței anionice, iar curba II redă starea disociată a centrului F cu electronul promovat în banda de conducție. Minimele celor două curbe corespund unor valori diferite ale distanței x. Avînd în vedere cele arătate, rezultă că segmentul AB reprezentînd energia optică de disociere a centrului F, segmentul BB' — energia U iar segmentul AB' — energia

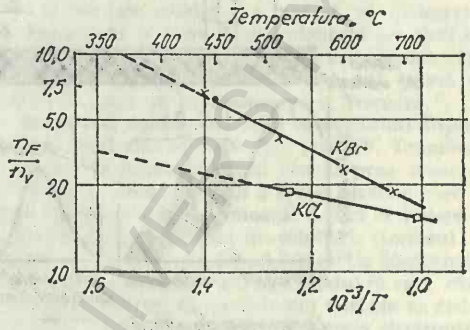


Fig. XXVII — 5. — Valorile raportului $\frac{n_F}{n_v}$ în funcție de temperatură.

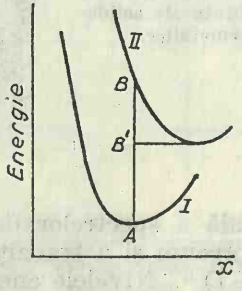


Fig. XXVII—6. — Curbele energie potențială — distanță pentru stările fundamentală și excitată ale electronului în centrul F.

termică de disociere. Cum $\overline{AB'} < \overline{AB}$, urmează că energia termică de disociere este inferioară energiei optice de disociere, în acord cu datele prezentate în tabloul XXVII—3.

Defectele acceptoare se manifestă de asemenea în spectrele de absorbție ale halogenurilor alcaline. Menționăm, pentru ilustrare, centrii V

[1] R. W. Pohl. op. cit.
[2] N. F. Mott, R. W. Gurney, op. cit., p. 160.

ce apar în halogenurile alcaline nestoechiometrice prin exces de anioni, constituiți din găuri localizate în vacanțe cationice și cărora le corespund benzi de absorbție situate în ultravioletul apropiat.

Spectrele de absorbție ale halogenurilor alcaline pure și cu defecte sînt similare cu spectrele de absorbție ale majorității solidelor nemetalice. Pe baza considerațiilor anterioare se poate deci prezenta o

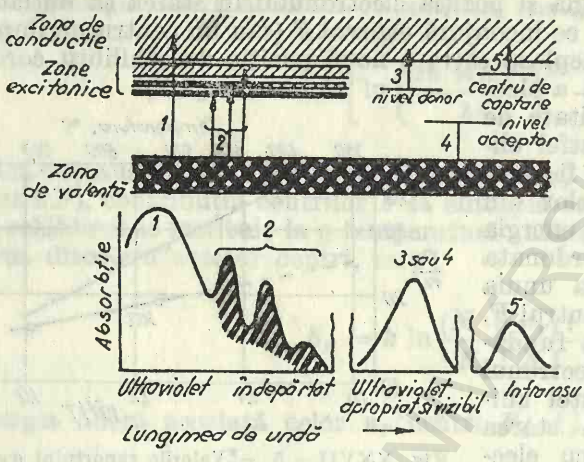


Fig. XXVII—7. — Schema generală a spectrelor de absorbție ale solidelor nemetalice și a tranzițiilor asociate benzilor de absorbție.

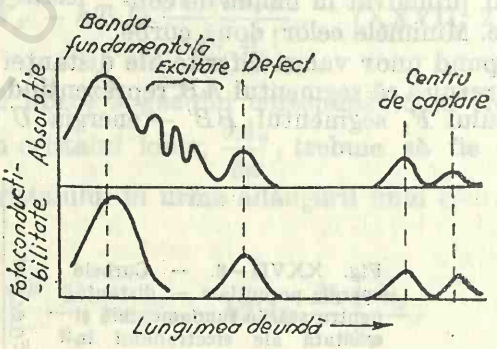


Fig. XXVII—8 — Spectrele de absorbție și fotoconductibilitate ale solidelor nemetalice.

schemă generală a spectrelor de absorbție caracteristice nemetalelor în stare solidă, precum și a tranzițiilor asociate benzilor din aceste spectre (fig. XXVII—7) [1]. Nivelele energetice asociate unor defecte reticulare (cum ar fi unele impurități, dislocații sau limite intergranulare) sînt mai apropiate de limita inferioară a zonei de conducție decît nivelele asociate centrilor *F* și pot capta în asemenea condiții electroni. Aceștia pot fi promovați în zona de conducție prin absorbție de radiații infraroșii. În figura XXVII—7, o asemenea tranziție este numerotată cu cifra 5. Defectele reticulare asociate cu aceste nivele apropiate de zona de conducție poartă numele de *centri de captare* sau *capcane*. Tranzițiile 1, 3, 5

[1] A. L. G. Rees, op. cit., p. 77.

în zona de conducție și tranziția 4 din zona ocupată pe nivelele acceptoare generează fotoconductibilitate. În figura XXVII—8 se prezintă în mod schematic corelația dintre spectrele de absorbție și fotoconductibilitate ale solidelor nemetalice [1].

2.2. TRANZIȚII NERADIATIVE ȘI FENOMENE DE LUMINESCENȚĂ ÎN DIELECTRICI ȘI SEMICONDUCTORI

Să analizăm în continuare revenirea solidului excitat optic în starea inițială, presupunînd că iradierea nu generează procese fotochimice.

Cercetarea experimentală a spectrelor de emisie ale solidelor a arătat că dielectricii și semiconductorii nu emit în domeniul vizibil. Revenirea la starea fundamentală are deci loc prin intermediul unor tranziții neradiative. Energia acumulată de un electron în urma promovării sale pe un nivel excitonic este transferată fononilor și se împrăștie în rețea sub formă de căldură. Ne propunem acum examinarea modului în care se realizează acest transfer [2]. În acest scop, să observăm că transferul exciton — fonon este exclus, dat fiind că excitonul dispune de energii de ordinul unui eV, pe cînd energia fononului este aproximativ 1/30 eV. Transferul exciton — 30 fononi este improbabil întrucît presupune interacția unui număr prea mare de fononi. O asemenea interacție ar trebui să fie descrisă de o expresie a forței elastice care să conțină un număr de termeni egal cu numărul de fononi ce interacționează. Avînd în vedere că termenii în puterile superioare unității ale deplasării față de poziția de echilibru (termeni de anarmonicitate) au valori care descresc sensibil cu ordinul lor, rezultă că interacția excitonului cu un număr atît de mare de fononi este puțin probabilă. Pentru a înțelege modul în care excitonul revine în starea fundamentală prin tranziții neradiative, să considerăm curbele ce redau energia electronică în stare fundamentală și în stare excitată. Reamintim că energia electronilor joacă rol de energie potențială pentru mișcarea nucleelor, așa încît aspectul curbelor este cel redat în figura XXVII—9. Distanța x (coordonata de configurație) pe aceste curbe se referă la atomul pe care se localizează electronul ce revine în stare fundamentală. Curbele reprezentative

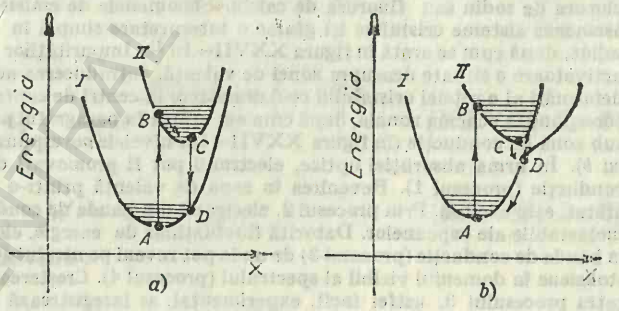


Fig. XXVII—9. — Curba energie potențială — coordonată de configurație pentru stările fundamentală *I* și excitată *II*.

ale stărilor fundamentale nu sînt concurente în cazul redat în figura XXVII—9 *a* și se intersectează în cazul redat în figura XXVII—9 *b*. De fapt, în acest din urmă caz intersecția este aparentă. Într-adevăr, deoarece în punctul de intersecție cele două stări electronice diferite ar avea aceeași energie, datorită interacției interne, degenerarea se ridică prin deformarea celor două curbe ce se apropie foarte mult dar nu se intersectează. Liniile orizontale din figura XXVII—9 redau nivelele vibraționale echidistante corespunzătoare stărilor electronice fundamentală și excitată. Promovarea electronilor în starea excitată (pe un nivel excitonic) are loc potrivit principiului lui Franck-Condon și este redată prin săgeata *AB*. După cum am arătat, experiența exclude revenirea în stare inițială prin tranziția inversă *BA*. Excitonii pot însă să-și reducă energia de vibrație prin tranziții treptate între nivelele vibraționale pînă la valoarea minimă a energiei de vibrație corespunzătoare stării excitate (punctul *C*). Aceste tranzi-

---

[1] A.L.G., Rees, op. cit. p. 79.

[2] V. Sergiescu, op. cit., p. 238.
P. W. M. Jacobs, F. C. Tompkins, op. cit., p. 65.

ții sînt redate prin săgeata *BC*. Pierderea treptată a energiei de vibrație se realizează prin scăderea numărului de fononi optici sau acustici. În primul caz, fenomenul este echivalent cu emisia unor fotoni infraroșii. În cel de-al doilea caz, fononul acustic poate să producă excitarea unei stări vibraționale în altă regiune a cristalului. Porțiunea de rețea din jurul excitonului ce revine în starea inițială poate să funcționeze deci ca un centru de unde elastice. Revenirea electronului din starea excitată în starea fundamentală printr-o tranziție între punctele *CA* este exclusă, pentru cazul reprezentat în figura XXVII—9 *a*, întrucît aceasta ar trebui să fie însoțită de o emisie în vizibil, fapt infirmat de experiență. Dacă punctele *C* și *D* sînt foarte apropiate (fig. XXVII—9 *b*), tranziția *CD* devine posibilă, aceasta realizîndu-se prin emisia unui foton infraroșu. Scăderea energiei între punctele *D* și *A* se realizează prin tranziții vibraționale treptate, în mod analog cu scăderea energiei între punctele *B* și *C*. Situația redată în figura XXVII—9 *b* corespunde deci realității, ilustrînd revenirea în starea fundamentală a excitonului printr-o serie gradată de tranziții, constînd fiecare din emisia unui fonon.

Spre deosebire de cristalele nemetalice pure, cristalele nemetalice impurificate sau cu defecte de rețea emit în domeniul vizibil. Într-adevăr, experiența arată că aceste cristale prezintă fenomene de luminescență. Astfel de cristale luminescente se obțin din sulfurile de zinc,

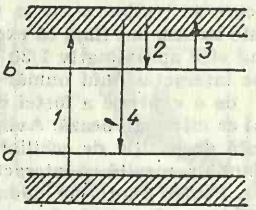


Fig. XXVII—10. — Schița producerii luminescenței excitate optic (fotoluminescență) în cristale.

cadmiu și stronțiu (care nu emit în stare pură), impurificate cu urme ($\sim 0{,}1‰$) de ioni ai metalelor grele (cupru, mangan, bismut, pămînturi rare) ce constituie activatori. În cazul cînd impurificarea se realizează prin topire, se mai adaugă în sistemul luminescent și fondanți, cum sînt clorura de sodiu sau fluorura de calciu. Fenomenele de emisie luminescentă ce se întîlnesc în asemenea sisteme cristaline își găsesc o interpretare simplă în cadrul modelului zonal al stării solide, după cum se arată în figura XXVII—10 [1]. Impurităților activatoare le corespund nivelele activatoare *a* situate deasupra zonei de valență. Introducerea activatorilor produce de asemenea deformări al e rețelei cristalului ce dau naștere la centri de captare (capcane). Acestor capcane le corespund în schema zonală, după cum am arătat în paragraful precedent nivele adiționale situate sub zona de conducție (în figura XXVII—10, nivelele corespunzătoare capcanelor au fost notate cu *b*). În urma absorbției optice, electronii pot fi promovați din zona de valență în zona de conducție (procesul 1). Revenirea în zona de valență printr-o tranziție inversă, după cum s-a arătat, este exclusă. Prin procesul 2, electronii din banda de conducție pot fi localizați pe nivelele metastabile ale capcanelor. Datorită fluctuațiilor de energie, electronii pot fi din nou promovați în banda de conducție (procesul 3) de unde pot reveni pe nivelul activator prin emisia unei radiații stoksiene în domeniul vizibil al spectrului (procesul 4). Creșterea temperaturii mărește probabilitatea procesului 3, astfel încît, experimental, se înregistrează creșteri ale intensității radiației emise.

3. PROPRIETĂȚI OPTICE ALE METALELOR

Să introducem în formula (XXVII, 1—1) notația:

$$J_0 = I_0(1 - R). \qquad \text{(XXVII, 3—1)}$$

Rezultă astfel:

$$I = J_0\, e^{-kx} \qquad \text{(XXVII, 3—2)}$$

[1] N. F. Mott, R. W. Gurney, op. cit., p. 207.
S. E. Friș, A. V. Timoreva, „Kurs obșcei fiziki", V. III, Moskva, 1952, p. 672.

sau, ținînd seama de relația (XXVII, 1—3),

$$I = J_0 \, e^{-\frac{4\pi}{\lambda} n\chi x}. \qquad \text{(XXVII, 3—3)}$$

Pentru $n\chi = 1$ și $x = \lambda$, din expresia (XXVII, 3—3) se obține:

$$\frac{I}{J_0} = e^{-4\pi} \simeq 10^{-5}.$$

Planck a propus caracterizarea absorbției metalice prin condiția $n\chi > 1$. Pentru majoritatea metalelor se găsesc valori ale indicelui de absorbție cuprinse între 1,5 și 5 [1].

Deoarece intensitatea fasciculului luminos este proporțională cu pătratul amplitudinii, pe baza relației (XXVII, 3—3) se găsește următoarea dependență a amplitudinii A de distanța x:

$$A = A_0 \, e^{-\frac{2\pi}{\lambda} n\chi x}. \qquad \text{(XXVII, 3—4)}$$

Ținînd seama de acest rezultat, expresia undei luminoase,

$$S(x, t) = A \cos 2\pi \left(\omega t - \frac{xn}{\lambda} \right), \qquad \text{(XXVII, 3—5)}$$

ia forma:

$$S(x, t) = A_0 \, e^{-\frac{2\pi n \chi x}{\lambda}} e^{2\pi i \left(\omega t - \frac{xn}{\lambda} \right)}. \qquad \text{(XXVII, 3—6)}$$

Introducînd notația:

$$n' = n(1 - i\chi), \qquad \text{(XXVII, 3—7)}$$

relația (XXVII, 3—6) devine:

$$S(x, t) = e^{2\pi i \left(\omega t - \frac{xn'}{\lambda} \right)} \qquad \text{(XXVII, 3—8)}$$

sau

$$S(x, t) = A_0 \cos 2\pi \left(\omega t - \frac{xn'}{\lambda} \right). \qquad \text{(XXVII, 3—9)}$$

S-a regăsit astfel o expresie avînd forma generală dată de relația (XXVII, 3—5), în care însă figurează indicele de refracție complex, definit prin relația (XXVII, 3—7) a cărei parte imaginară caracterizează absorbția undei luminoase.

[1] G. S. Landsberg, „Optika", Moskva, 1952, p. 409.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

În interacţia radiaţiei electromagnetice cu sistemul de electroni din vecinătatea suprafeţei Fermi a unui metal se disting două cazuri limită, după cum probabilitatea de ciocnire a unui electron cu un ion al reţelei, într-un interval de timp egal cu pericada undei, are valori apropiate de zero sau de unitate. Primul caz este caracterizat prin aceea că energia transmisă electronului este din nou preluată de radiaţie, astfel încît nu au loc fenomene de disipare a energiei şi cristalul este transparent. În cel de-al doilea caz, dacă electronul încearcă un număr de ciocniri într-un interval de timp egal cu perioada undei, excesul de energie pe care aceasta îl dobîndeşte se transformă în căldură şi unda electromagnetică este

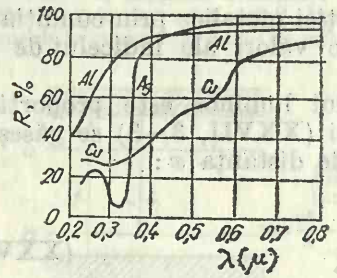


Fig. XXVII—11. — Spectrele de reflexie ale cuprului, argintului şi aluminiului.

absorbită în cristal[1]. Metalele absorb deci puternic radiaţiile electromagnetice de joasă frecvenţă din domeniul infraroşu şi vizibil fiind transparente pentru radiaţiile de frecvenţe mai mari din regiunea ultravioletă a spectrului. Potrivit celor arătate în paragraful anterior, urmează că radiaţiile de joasă frecvenţă trebuie de asemenea să fie puternic reflectate de către metale. Experienţa confirmă această concluzie. În figura XXVII—11 sînt redate pentru exemplificare spectrele de reflexie ale cuprului, argintului şi aluminiului[2]. O delimitare netă între limitele de reflexie şi transparenţă se înregistrează în cazul argintului. În mod similar cu argintul se comportă şi metalele alcaline. Lungimea de undă limită ce separă domeniile de transparenţă şi reflexie poate fi calculată pe baza variantei simple a ecuaţiei de mişcare a electronului[3] :

$$m\frac{d^2x}{dt^2} = eE \qquad \text{(XXVII, 3—10)}$$

într-un cîmp periodic variabil,

$$E = E_0 e^{i\omega t}. \qquad \text{(XXVII, 3—11)}$$

Integrarea ecuaţiei (XXVII, 3—10), ţinînd seama de relaţia (XXVII, 3—11) conduce la expresia :

$$x = -\frac{eE}{m\omega^2}. \qquad \text{(XXVII, 3—12)}$$

---

[1] Ch. A. Wert, R. M. Thomson, op. cit., p. 239.
[2] S. F. Friş şi A. V. Timoreva, op. cit., p. 142
[3] Ch. Kittel, op. cit., p. 324.

Avînd în vedere legătura între constanta dielectrică ε, indicele de refracție n' și polarizarea P [1]:

$$\varepsilon = n'^2 = 1 + 4\pi \frac{P}{E}, \qquad \text{(XXVII, 3—13)}$$

precum și că, prin definiție, $P = n\ e\ x$, n fiind numărul electronilor pe unitatea de volum pe baza relațiilor (XXVII, 3—12) și (XXVII, 3—13), se obține:

$$n'^2 = 1 - \frac{4\pi n e^2}{m\omega^2}. \qquad \text{(XXVII, 3—14)}$$

Condiția:

$$\frac{4\pi\ n\ e^2}{m\ \omega^2} < 1$$

conduce la valori reale ale indicelui de refracție. Pentru frecvențele ce satisfac această condiție, metalele prezintă transparență. Cealaltă condiție limită:

$$\frac{4\pi n\ e^2}{m\ \omega^2} > 1$$

conduce la valori imaginare ale indicelui de refracție. Pentru frecvențele ce satisfac această condiție, metalul prezintă o mare capacitate de absorbție și reflexie. Valoarea lungimii de undă critică ce separă domeniile de reflexie și transparență poate fi obținută punînd, în expresia (XXVII, 3—14), condiția $n' = 0$. Ținînd seama că $\omega = 2\pi\nu = 2\pi\frac{c}{\lambda}$, rezultă astfel:

$$\lambda_c = \frac{\pi^{1/2}\ c\ m^{1/2}}{n^{1/2}\ e}. \qquad \text{(XXVII, 3—15)}$$

În tabloul XXVII—4 se redau valorile lungimilor de undă astfel calculate pentru litiu, sodiu și potasiu, precum și valorile acelorași mărimi determinate experimental. Se remarcă o bună concordanță între cele două grupuri de valori.

TABLOUL XXVII—4

Valorile λ_c(Å) calculate și determinate experimental pentru litiu, sodiu și potasiu [2]

	Li	Na	K
λ_c (calculat)	1 500	2 100	2 900
λ_c (experimental)	1 550	2 100	3 150

Dintre proprietățile optice ale metalelor mai amintim spectrele de emisie ale razelor X care, potrivit celor arătate în capitolul XXII, permit obținerea unor importante informații privind structura zonală.

[1] Vol. I, 2, p. 162.
[2] Ch. Kittel, op. cit.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

SECȚIUNEA A V-A

STAREA LICHIDĂ

STAREA LICHIDĂ

Generalități

Lichidele prezintă unele proprietăți comune cu gazele, altele cu solidele. În acest înțeles se poate spune că prorietățile lichidelor sînt intermediare, între proprietățile gazelor și solidelor.

Cu gazele, lichidele au comune lipsa de rigiditate și fluiditatea. Ca urmare a primei proprietăți, lichidele nu posedă formă proprie ci iau forma vaselor care le conțin. Grație fluidității, ele prezintă cunoscutele fenomene de curgere.

Cea mai izbitoare asemănare dintre lichide și solide este reprezentată prin coeziunea dintre particulele lor constituente. Mulțumită acesteia, lichidele își pot menține un volum determinant și o suprafață liberă, pe cînd gazele umplu întregul volum oferit de recipiente. A doua proprietate comună solidelor și lichidelor este redusa lor compresibilitate: de ordinul 10^{-6} cm^3. atm^{-1} la solide și 10^{-5} cm^3.atm^{-1} la lichide. Compresibilitatea gazelor este dimpotrivă foarte pronunțată. Fiind egală cu valoarea reciprocă a presiunii, ea este de aproape 10^5 ori mai mare decît compresibilitatea lichidelor, la presiunea atmosferică. Strîns legată de a doua proprietate comună este comparabilitatea densităților: la topire, densitatea solidelor scade abia cu 5—30 %, pe cînd la vaporizare densitatea descrește de 100—1 000 ori.

Din aceste date simple se pot obține prețioase indicații privitoare la aranjamentul particulelor în lichide. Astfel, din densități se pot deduce, cu aproximație, distanțele intermoleculare. Luînd argonul ca exemplu, volumele sale molare în stare solidă, lichidă și gazoasă la temperatura de fierbere au respectiv valorile: 24,3 cm^3, 28,1 cm^3 și 7 050 cm^3. Să presupunem că atît în lichid cît și în gaz, moleculele sînt aranjate într-o rețea cubică cu față centrată, ca în solid. Cum ușor se poate vedea, distanța a dintre molecule este dată atunci de relația:

$$a = \gamma^{1/3} \left(\frac{V}{N}\right)^{1/3},$$

unde V este volumul molecular, N numărul lui Avogadro, iar γ un factor de structură care pentru rețele cubice cu fețe centrate, ca în exemplul de față, este egal cu $\sqrt{2}$. Efectuînd calculele rezultă că în solid distanța dintre molecule este de 3,85 Å, crește la 4,04 Å în argonul lichid și ajunge

la 25,5 Å în gazul argon. Cele trei aranjamente sînt reprezentate în fig. G—1. În solid moleculele sînt în contact; în lichid apar mici spaţii intermoleculare — ca 5% din diametrul molecular; în gaz, aceste spaţii ajung la 6 diametre moleculare.

Deoarece forţele intermoleculare scad repede cu distanţa, acţiunea lor încetînd la distanţe de 2—3 diametre moleculare, rezultă că în gaze aceste forţe sînt disparente, iar moleculele sînt distribuite în spaţiu fără nici o ordine: haotic. Concepţia haosului moleculelor — a dezordinii elementare — a fost aplicată cu succes în teoria gazelor rarefiate, a gazelor perfecte.

În solide şi lichide forţele intermoleculare sînt intense; lor li se datorează *coeziunea* care le caracterizează. În solide, interacţiile moleculare dau naştere la un *aranjament compact* al moleculelor, prin care mişcarea acestora este redusă la mici deplasări în raport cu o poziţie originară de echilibru: de aici *rigiditatea* solidului. Totodată, în aranjamentul moleculelor există o anumită *ordine* în aşezarea lor relativă şi în distanţele dintre moleculele vecine. Această ordine se regăseşte în toată întinderea solidului (cristalului): în solid aranjamentul particulelor este caracterizat printr-o *ordine totală* sau de domeniu larg.

Dacă încercăm să extindem un asemenea aranjament şi la particulele din lichide, la care ne-ar îndreptăţi intensitatea interacţiilor, ne izbim de dificultatea de a explica fluiditatea lor. O ordine totală în lichide este deci exclusă. Difracţia razelor X prin lichide relevă o *ordine locală*, limitată la moleculele imediat vecine unei molecule date, ordine care se atenuează cu distanţa de la molecula considerată şi apoi dispare. Graţie unei asemenea structuri, grupe de molecule pot fi uşor deplasate din reţea, ceea ce conferă sistemului fluiditate.

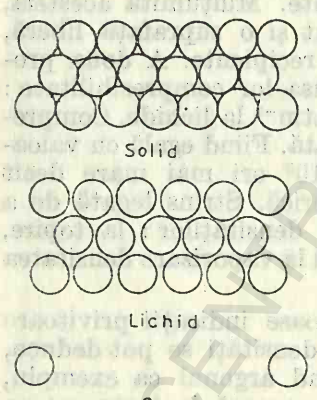


Fig. G—1. — Spaţiile relative dintre molecule în solide, lichide şi gaze.

Pentru a da o imagine concretă despre semnificarea ordinii locale dintr-un lichid, redăm în fig. G—2, rezultatele obţinute la difracţia razelor X prin aurul lichid [1]. Pentru a înţelege datele din figură să reţinem că ρ reprezintă numărul mediu de atomi (de particule) din unitatea de volum la distanţa r de un atom dat, iar ρ_0 numărul mediu de atomi în unitatea de volum pe întreaga masă de lichid. Raportul $\frac{\rho}{\rho_0}$, numit *funcţie a densităţii radiale*, purtat în ordonate, oglindeşte concentrarea atomilor (particulelor) la diferitele distanţe r de atomul considerat. Primul vîrf (*peak*) care dă cea mai mare concentrare în jurul atomului dat apare aproape la aceeaşi distanţă ca în cristal. Vîrfurile următoare se estompează repede cu distanţa: din ordinea totală existentă în cristal, lichidul a mai păstrat doar ordinea locală; ordinea de domeniu larg a fost pierdută.

[1] F. D. Richardson, „Physical Chemistry of Melts in Metallurgie", Londra, New York, 1974, I, p. 2.

Din difracția razelor X se poate deduce de asemenea valoarea indicelui de coordinație din prima și uneori din a doua sferă de coordinație[1]. În fig. G—2*b* este reprezentată, în acest scop, funcția *radială* de distribuție $4\pi r^2 \rho$ pentru diferite distanțe r. Linia întreruptă dă valorile $4\pi r^2 \rho_0$. Numărul de atomi conținuți într-un înveliș sferic de grosime dr fiind egal cu $4\pi r^2 \rho\, dr$, rezultă că suprafața limitată de curba care formează un vîrf, cuprinsă între două valori r_1 și r_2 ale distanței r, este tocmai

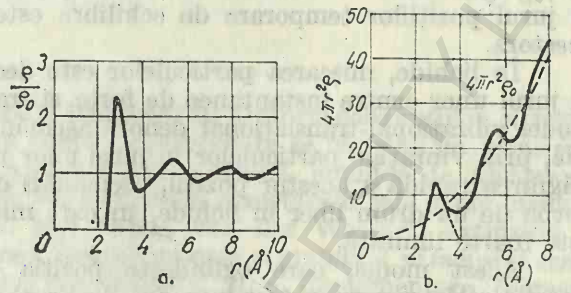


Fig. G—2.*a*) Funcția densității radiale în aurul lichid; *b*) curba distribuției radiale a aurului lichid.

numărul atomilor care se află în sfera de coordinație considerată. În adevăr, acest număr este egal cu integrala $\int_{r_1}^{r_2} 4\pi r^2 \rho\, dr$, dată prin definiție de această suprafață. În figură este ușor de determinat suprafața care corespunde primei sfere (cuprinsă între $r_1 = 2$, $r_2 = 4$), extrapolarea la $r = 4$ putînd fi destul de exactă. În ce privește al doilea vîrf, extrapolările sînt prea nesigure pentru evaluări cantitative.

Din fig. G—2*b* rezultă că distanța dintre un atom și vecinii săi imediați din prima sferă este 2,85 Å, în bun acord cu cea din cristal (2,88 Å). Numărul vecinilor celor mai apropiați este însă numai 8,5 față de 12 asemenea vecini în cristal. Lipsesc deci cel puțin 3 vecini imediați, în aurul lichid, din cei 12 prezenți în solid. Rețeaua lichidelor este caracterizată printr-o proporție importantă de goluri (de vacanțe), ceea ce experimental se traduce printr-o oarecare creștere discontinuă a volumului solidului la topire. Această creștere de numai 3—5% pentru metale se ridică la 20—25% la topirea halogenurilor alcaline.

Creșterea redusă de volum la topire, limitată la numai cîteva procente pentru substanțele simple (metale), dovedește că, cel puțin în apropierea temperaturii de topire, ordinea particulelor în lichide trebuie să fie asemănătoare ordinii acestora din solide. De aici urmează că mișcarea termică a particulelor constă și în lichide din mici oscilații în jurul unor poziții de echilibru, ca și în cristale. În lichidele formate din molecule bi- și poliatomice se mai adaugă rotațiile moleculelor în jurul unor axe cu anumite orientări de echilibru.

Mișcarea particulelor din lichide nu poate fi însă redusă la oscilații armonice în jurul unor poziții fixe de echilibru, o asemenea stare fiind incompatibilă cu *fluiditatea*, comună lichidelor și gazelor. Pentru a concilia coeziunea dintre particulele lichidelor și fluiditatea acestora, vom admite

[1] Pentru simplificare am preferat denumirea de sferă de coordinație în loc de pătură sferică de coordinație cum ar fi fost corect.

că poziţiile de echilibru ale particulelor nu sînt fixe în lichide, ca în cristale ci numai *temporare*: după ce o particulă a efectuat oscilaţii în jurul aceleiaşi poziţii de echilibru un interval de timp τ, se deplasează într-o nouă poziţie de echilibru, la o distanţă de ordinul de mărime al distanţelor dintre particule. Caracterul limitat al duratei τ, poate explica fluiditatea lichidelor dacă această durată este mică comparativ cu timpul t în care acţionează forţele exterioare care tind să deformeze un lichid. În acest caz, „rigiditatea" lichidelor datorată mişcărilor armonice ale particulelor în jurul poziţiilor temporare de echilibru este „mascată" de fluiditatea acestora.

În lichide, mişcarea particulelor este deci o combinaţie de vibraţii în jurul unor centre instantanee de forţe şi translaţii ale centrelor. Acest model vibraţional-translaţional denotă asemănări ale lichidelor cu cristalele, prin vibraţiile particulelor în jurul unor poziţii de echilibru, iar prin migrarea rapidă a acestor poziţii, asemănări cu gazele, deşi nu poate fi vorba de un drum liber în lichide, în care mişcarea liberă a particulelor este foarte limitată.

Acest model, care oglindeşte poziţia intermediară a lichidelor, între cristale şi gaze, a fost introdus de Frenkel[1] în 1925 şi apoi dezvoltat de Frenkel, Prins, Peterson, Bernal.

Cumulînd însuşiri atît de gaz cît şi de solid, studiul lichidelor poate fi abordat în două moduri: extinzînd teoria gazelor comprimate pentru a cuprinde şi lichidele sau lărgind, în acest scop, teoria stării solide. Au fost dezvoltate în decursul timpului cercetări în ambele direcţii, fără a se putea conchide asupra superiorităţii vreunuia din ele. În cele ce urmează vor fi luate în considerare succesiv ambele moduri de abordare a stării lichide.

Să mai menţionăm că după natura particulelor constituente lichidele pot fi împărţite în trei principale clase: lichide moleculare, lichide ionice şi lichide metalice. Din prima categorie fac parte lichidele constituite din molecule: H_2O, CCl_4, C_2H_5OH, $C_6H_5NO_2$ etc.... Lichidele ionice sînt formate din ioni şi rezultă în urma topirii cristalelor ionice: halogenuri alcaline şi alcalino teroase, azotaţi alcalini, de argint, de cupru etc.... Din topirea metalelor rezultă lichidele metalice: de Na, K,.. Cu, Ag, Au, Al, Pb şi altele[2]. În tratarea stării lichide ne vom raporta la o grupă sau alta de lichide după cum poate servi mai bine pentru a ilustra un fenomen sau a deduce o regularitate urmărită.

---

[1] J. I. Frenkel, „Kinetische Theorie der Flüssigkeiten", Berlin, 1957, traducere din l. rusă, p. 115, 210.

[2] Între particulele care formează lichidele şi cristalele metalice se exercită forţe chimice de natură diferită de legătura covalentă şi ionică din lichidele şi cristalele moleculare şi ionice. De aceea am format din lichidele metalice o grupă aparte.

Capitolul XXVIII

PROPRIETĂŢI DE ECHILIBRU

Tratarea cinetico-moleculară a lichidelor cu ajutorul conceptiilor şi rezultatelor din teoria cinetică a gazelor comprimate se bazează pe *principiul continuităţii* dintre starea gazoasă şi starea lichidă, enunţat de Andrews [1], cu peste 100 de ani în urmă, ca rezultat al cercetărilor sale experimentale privind lichefierea gazelor. Mai tîrziu, van der Waals [2], extinzînd la lichide ecuaţia de stare care îi poartă numele şi stabilind *principiul corespondenţei* a dat principiului continuităţii şi o fundamentare teoretică cinetico-moleculară. Ecuaţia lui van der Waals şi principiul stărilor corespondente fiind cunoscute din studiul gazelor reale, rămîne să fie prezentat în cele ce urmează numai principiul continuităţii.

1. PRINCIPIUL CONTINUITĂŢII

Pentru a concretiza principiul continuităţii să reluăm fig. XV—6 care redă izotermele obţinute de Andrews pentru mai multe temperaturi, cuprinse între 13,1 şi 48,1°C. Toate se raportă la 1 g de CO_2.

Planul diagramei din figură poate fi împărţit în mai multe regiuni care corespund la diferitele stări ale fluidului. Astfel, întreaga regiune de deasupra izotermei critice corespunde stării gazoase: fiecare punct din această regiune reprezintă gazul, în condiţiile de presiune şi volum indicate pe diagramă. Regiunea cuprinsă între partea inferioară a izotermei critice şi fragmentul de curbă, dusă punctat, $A\ B\ P$ reprezintă vaporii nesaturaţi. Regiunea cuprinsă între partea superioară a izotermei critice şi fragmentul de curbă $C\ P$ corespunde stării lichide. În sfîrşit, în regiunea din interiorul curbei $A\ B\ P\ C$, lichidul coexistă în echilibru cu vaporii săi saturaţi.

Din diagrama menţionată rezultă imediat posibilitatea trecerii continue de la starea gazoasă la starea lichidă, fără separarea fluidului în două faze diferite. Este suficient, în acest scop, să se ocolească domeniul de coexistenţă lichid-vapori din interiorul curbei $A\ B\ P\ C$. Astfel, pentru a trece din domeniul „gaz" în domeniul „lichid", se poate urma calea reprezentată prin oricare linie, dreaptă sau curbă, care nu taie domeniul $A\ B\ P\ C$.

Trecerea de la gaz la lichid putînd fi continuă, graniţa dintre cele două stări este arbitrară. De aceea, după van der Waals ambele stări pot fi cuprinse sub denumirea unitară de „stare fluidă".

---

[1] Th. Andrews, *Phil. Trans.*, 155, 575 (1869); 166, 421 (1876).

[2] J. D. van der Waals, „Die Kontinuität des gasförmingen und flüssigen Zustandes", Dissert., Leiden, 1873; opera cu acelaşi nume: Leipzig, vol. I, 1899, vol. II, 1900.

După teoria inițială a lui van der Waals, aceleași molecule care formează substanța gazoasă se regăsesc și în substanța lichidă. Continuitatea între starea gazoasă și starea lichidă are deci la bază identitatea moleculelor constituente. Această idee este în mare măsură valabilă pentru lichidele moleculare și metalice. În combinațiile ionice (halogenuri alcaline, alcalino-teroase etc.), vaporii sînt formați din molecule (simple și dimeri) pe cînd lichidul (topitura) este constituit din ioni[1]. De aceea, studiul acestor sisteme nu poate fi abordat cu succes plecînd de la principiul continuității dintre gaz și lichid ci dintre solid și lichid, structura ambelor fiind ionică.

Moleculele sînt asimilate cu sfere rigide, nedeformabile, indiferent dacă sînt mono- sau poliatomice. Pentru a marca diferența dintre substanțele individuale li se atribuie moleculelor constituente, diametre diferite. De rotația moleculelor, de vibrația atomilor în interiorul moleculelor se face abstracție în teoria inițială a lui van der Waals. Mișcarea moleculelor este redusă astfel la mișcări de translație.

Ecuația lui van der Waals :

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT \qquad \text{(XXVIII, 1—1)}$$

dedusă în § XVII-2 urmează să se aplice, în virtutea principiului continuității, la starea fluidă în totalitatea sa : gaze, lichide. Volumul molar V al lichidelor fiind mic, presiunea de coeziune $\frac{a}{V^2}$ are valori mari în lichide și merită un examen aparte, ceea ce vom încerca mai jos sub titlul „presiune internă".

Dată fiind simplificarea premiselor așezate la baza ecuației (XXVIII, 1 — 1), nu este de așteptat că ea să redea cu fidelitate proprietățile lichidelor. Așa cum rezultă din figura XVII—4, sub temperatura critică, izotermele van der Waals redau cu suficientă acuratețe comportarea vaporilor nesaturați. Acordul cu experiența devine remarcabil la temperatura de 6,5°C.

Pentru starea lichidă însă, izotermele experimentale se îndepărtează mult de izotermele deduse din ecuația (XXVIII, 1—1). Fenomenul se întîlnește și la celelalte lichide. Ecuația lui van der Waals nu poate reda fidel comportarea fluidului în ambele sale stări, de gaz și de lichid.

În extinderea ecuației lui van der Waals, la lichide, s-au păstrat mărimilor a și b valori constante, determinate prin aplicarea ecuației la starea gazoasă. În realitate aceste mărimi depind sensibil de volum, așa cum reiese din tabloul XVII—4, în care sînt redate rezultatele obținute de Ramsay și Young[2] la studiul eterului etilic, una din substanțele a cărei comportare sub influența presiunii și temperaturii a fost amănunțit studiată.

---

[1] M. Blander , „Molten Salt Chemistry", New York, 1964; Cap. 9 redactat de S. H. Bauer și R. H. Porter.
I. G. Murgulescu, Letiția Topor, *Rev. Roumaine Chim.*, **12**, 1077 (1967); 13, 1100 (1968); 15, 977 (1970).

[2] W. Ramsay, S. Young, *Phil. Mag.*, **23**, 435 (1887); *Phil. Trans.*, **117**, 56 (1887). K. Jellinek op. cit., I, 670.

Variația cu volumul a celor două constante este considerabilă. Odată cu trecerea de la starea gazoasă (volume V mari) la starea lichidă (volume V mici) a își reduce valoarea la jumătate, iar b la a patra parte. La fel se comportă cele două mărimi și la alte fluide.

Variația mărimilor a, b cu temperatura poate fi dedusă din (XXVIII, 1—1). Se obțin consecutiv relațiile:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}; \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V-b}, b = V - \frac{R}{\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V}; \frac{db}{dT} =$$

$$= \frac{R\left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_V}{\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V^2} \qquad \text{(XXVIII, 1—2)}$$

$$a = \left(\frac{RT}{V-b} - P\right)V^2 = \left[T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P\right]V^2; \frac{da}{dT} = T\left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_V V^2.$$

(XXVIII, 1—3)

În tabloul XXVIII—1 sînt transcrise cîteva date, deduse de Reinganum [1] din măsurătorile lui Young[2] privind comportarea izopentanului, substanță de asemenea amănunțit studiată.

TABLOUL XXVIII—1

Variația constantelor a, b, cu temperatura

V cm³ · g⁻¹	P mm Hg	Interval de temper.	$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$	Interval de temper. °C	$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_V$	b cm²	$\frac{db}{dT}$	$10^3 a$ mm Hg (cm³/g)²	$\frac{da}{dT}$
10	23 000	200—190	+ 140	220—200—150	−0,365	4,86	−0,000161	4 251	−17 000
2,5	27 000	200—190	+1 142	200—185—170	+2,76	1,74	+0,000183	3 171	+ 8 070

Așa cum rezultă din tablou, dependența mărimii b de temperatură este considerabil mai mică decît variația corespunzătoare a mărimii a.

În afară de ecuația lui van der Waals, numeroase alte ecuații au fost propuse pentru starea fluidă, dintre care unele au fost analizate în capitolul XIX.

Cu toate lipsurile ecuației lui van der Waals, ea permite deducerea unor relații utile pentru caracterizarea stării lichide. Astfel, rezolvînd ecuația (XXVIII, 1—1) în raport cu P:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$$

[1] M. Reinganum, *Ann. Phys.*, **18**, 1015 (1905).
[2] S. Young, *Proc. Phys. Soc. London*, **12**, 602 (1895).

şi derivînd în raport cu temperatura (la volum constant), obţinem succesiv :

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V-b}, \quad T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{RT}{V-b} = \frac{a}{V^2} + P.$$

La presiuni mici (de circa 1 atm), cînd presiunea P devine neglijabilă faţă de presiunea de coeziune, rezultă relaţia :

$$V^2 T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = a = \text{const.} \qquad \text{(XXVIII, 1—4)}$$

Hildebrand [1] şi colaboratorii au arătat că, în limita a 1—2%, această ecuaţie este valabilă pentru numeroase lichide. Au observat totodată că $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$ depinde numai de volum dar nu depinde de temperatură.

În tabloul XXVIII—2 sînt date pentru cîteva lichide, valorile nivelate ale cîtului diferenţial $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \gamma$, determinate experimental de Hildebrand şi colaboratorii, la presiunea externă egală cu 1 atm, precum şi produsul $V^2T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$.

TABLOUL XXVIII—2

Valorile nivelate ale cîtului diferenţial $\gamma = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$ *în atm*

Lichidul		15°C	25°C	35°C	$V^2T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V 10^{-4}$
Heptan	V	145,76	147,57	149,44	5 457
	γ	8,93	8,41	7,93	
Benzen	V	88,30	89,34	90,70	2 911
	γ	12,95	12,23	11,49	
Tetraclorură de carbon	V	95,92	97,07	98,28	3 191
	γ	11,81	11,15	10,52	
Sulfură de carbon	V	59,95	60,63	61,38	1 350
	γ	13,04	12,67	12,31	
Acetonă	V	72,76	73,85	74,96	1 788
	γ	11,72	11,22	11,00	

Variaţiile cîtului diferenţial $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$ cu temperatura nu sînt cauzate direct de temperatură ci de variaţiile de volum condiţionate de aceasta. Experienţa arată că, menţinînd volumul constant, $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$ nu variază cu temperatura.

[1] G. H. Hildebrand, *Phys. Rev.*, 31, 135 (1928); 34, 649, 984 (1929).

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Să menționăm în încheiere ecuația empirică a lui Tait[1] care, cu modificările aduse de Kirkwood, este cea mai bună ecuație pentru starea lichidă. În formă diferențială, ecuația lui Tait a fost inițial propusă pentru a descrie compresibilitatea apei:

$$\frac{dV}{dP} = \frac{K}{L+P}, \qquad \text{(XXVIII, 1—5)}$$

unde K este o constantă iar L o funcție de temperatură. În formă integrală, ecuația devine:

$$\ln \frac{P+L(T)}{P_0+L(T)} = n\,\frac{V_0-V}{V_0}, \qquad \text{(XXVIII, 1—6)}$$

P_0 fiind o presiune standard, iar V_0 volumul corespunzător al lichidului; n este definit prin relația $n = \dfrac{V_0}{K}$.

Ecuația lui Tait se aplică cu mare exactitate la multe feluri de lichide (organice, soluții saline) într-un domeniu larg de temperatură și presiune (1000 atm).

2. PRESIUNE INTERNĂ

Coeziunea, așa cum s-a accentuat mai înainte, este una dintre proprietățile caracteristice ale lichidelor. Ea este datorată forțelor de atracție care se exercită între moleculele lichidului, între particulele sale constituente în general. Forțele intermoleculare din lichide nu diferă de forțele intermoleculare din gazele reale, a căror natură a fost prezentată în capitolul XVI. Aici să reamintim că forțele de atracție exercitate de o moleculă au simetrie sferică și se întind pînă la o distanță de cîteva diametre moleculare. Putem astfel defini o *sferă de atracție moleculară*: este sfera în centrul căreia se găsește molecula considerată, de rază egală cu *raza de atracție moleculară*, adică cu distanța pînă la care molecula își exercită forța sa de atracție. În afara acestei sfere, atracția exercitată de moleculă este neglijabilă.

Atracția intermoleculară se oglindește nemijlocit în cîteva fenomene printre care *presiunea internă* ocupă un loc important. Prezentă și în gazele reale, presiunea internă ajunge în lichide la valori considerabile, de mii de atmosfere.

Pentru a cunoaște condițiile în care ia naștere presiunea internă, să considerăm un lichid și un fragment AB din suprafața sa: fig. XXVIII—1. Fie M_1 o moleculă din interiorul lichidului. În sfera sa de atracție moleculară moleculele cu care M_1 se află în interacție se găsesc distribuite uniform și simetric. Acțiunile lor asupra moleculei M_1 își fac reciproc echi-

[1] J. O. Hirschfelder, C. F. Curtiss, R. Byron Bird, op. cit., p. 261.

libru — se anulează — iar molecula rămîne să se mişte liber, ca într-un gaz perfect. Asupra unei suprafeţe din interiorul lichidului, moleculele pot exercita o presiune după acelaşi mecanism şi de aceeaşi mărime ca într-un gaz perfect. Presiunea datorată mişcării moleculelor din interiorul lichidului formează *presiunea termică* P_t. Ea poate fi evaluată aplicînd ecuaţia gazelor perfecte în care volumul trebuie înlocuit cu volumul liber, disponibil pentru mişcarea moleculelor. Dacă admitem valabilitatea ecuaţiei lui

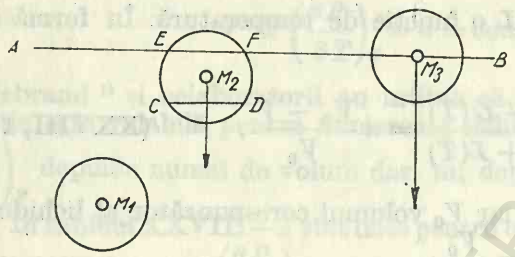


Fig. XXVIII—1. — Sfera de atracţie moleculară şi presiunea internă.

van der Waals şi pentru lichide, volumul liber poate fi aproximat prin diferenţa $V - b$ şi presiunea termică devine :

$$P_t = \frac{RT}{V - b}. \qquad \text{(XXVIII, 2—1)}$$

Să considerăm acum o moleculă M_2 la o distanţă de suprafaţa liberă AB, mai mică decît raza de atracţie moleculară. În acest caz, aşa cum se poate vedea pe figură, atracţia exercitată de moleculele aflate în calota sferică sub planul CD nu mai este compensată, deoarece numărul moleculelor de vapori (în echilibru cu lichidul) din calota simetrică de deasupra planului EF este incomparabil mai mic decît în calota simetrică de lichid. Molecula M_2 rămîne astfel supusă unei forţe, normală la suprafaţa lichidului şi orientată spre interiorul acestuia. La cea mai mare forţă de această natură sînt supuse evident moleculele M_3 care se află chiar pe suprafaţa AB.

Ca o consecinţă deci a forţelor intermoleculare de atracţie, moleculele care se află cuprinse într-un strat subţire de la suprafaţa lichidului, de grosime egală cu raza de atracţie moleculară, sînt supuse unor forţe normale la suprafaţa lichidului şi îndreptate spre interiorul acestuia. Rezultanta acestor forţe, raportată la unitatea de suprafaţă (cm^2) constituie *presiunea internă* (sau de coeziune) P_i a lichidului.

Dacă asupra lichidului este aplicată din afară presiunea P, atunci în condiţii de echilibru, presiunea termică P_t îndreptată spre exterior compensează atît presiunea aplicată P cît şi presiunea internă P_i, ambele orientate spre interiorul lichidului. Aceste 3 mărimi fizice satisfac deci relaţia :

$$P_t = P_i + P. \qquad \text{(XXVIII,2—2)}$$

Presiunea internă stă într-o strînsă legătură cu variația energiei interne E a fluidului. În adevăr, la o variație elementară dV a volumului, corespunde o variație a energiei E, dată de expresia :

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T dV,$$

derivata parțială reprezentînd variația energiei E la o creștere izotermă cu o unitate a volumului fluidului. Odată cu această transformare, fluidul efectuează un lucru elementar

$$P_i\, dV,$$

care compensează variația de energie de mai înainte. Egalînd cele două relații rezultă legătura prezumată de mai sus :

$$P_i = \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T. \qquad \text{(XXVIII, 2—3)}$$

În gazele perfecte, energia E fiind independentă de volum, presiunea internă dispare.

În termodinamică se demonstrează valabilitatea relației :

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P. \qquad \text{(XXVIII, 2—4)}$$

Comparînd (XXVIII, 2—2) — (XXVIII, 2—4) rezultă :

$$P_i = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V. \qquad \text{(XXVIII, 2—5)}$$

Volumul V fiind o funcție de temperatura T și de presiunea P, regulile din calculul diferențial conduc imediat la expresia :

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP.$$

Divizînd prin dT și menținînd volumul V constant, se obține succesiv :

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = 0; \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = -\frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P}{\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T} =$$

$$= -\frac{\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P}{\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T} = \frac{\alpha}{\beta},$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

α și β fiind respectiv coeficientul de dilatare și de compresibilitate al fluidului. Din (XXVIII, 2—5) rezultă ecuația lui Lewis [1]:

$$P_i = \frac{\alpha}{\beta} T. \qquad \text{(XXVIII, 2—6)}$$

Ecuațiile (XXVIII, 2—1) și (XXVIII, 2—6) pot servi pentru evaluarea presiunilor termice din lichide.

Pentru determinarea presiunii interne se poate utiliza ecuația lui van der Waals în care termenul $\frac{a}{V^2}$ reprezintă chiar presiunea internă a fluidului. Dacă se cunoaște presiunea termică P_t iar presiunea aplicată P este dată, din (XXVIII, 2—2) se poate deduce imediat presiunea internă:

$$P_i = P_t - P. \qquad \text{(XXVIII, 2—7)}$$

O altă metodă de calcul a presiunii interne se bazează pe ideea că, în procesul de vaporizare, căldura latentă de vaporizare a lichidului este o măsură a lucrului efectuat de molecule contra presiunii interne. Raportîndu-ne la un mol de lichid, de volum molecular V, putem scrie:

$$P_i V = \lambda,$$

λ fiind căldura molară de vaporizare. Rezultă astfel:

$$P_{i_2} = \frac{\lambda}{V}. \qquad \text{(XXVIII, 2—8)}$$

Pentru a ilustra regularitățile semnalate și a da o idee de mărimea presiunii termice și presiunii interne, redăm în tabloul XXVIII—3 datele necesare, obținute de van Laar [2] pentru cîteva lichide. În ultimele două coloane este dată presiunea internă dedusă atît din $\frac{a}{V^2}$ cît și din (XXVIII, 2—7). Concordanța dintre valorile obținute după ambele metode este foarte bună. De remarcat variația cu presiunea aplicată, atît a presiunii interne P_i cît și, mai ales, a presiunii termice P_t. La mercur, cele două presiuni, P_t și P_i, sînt cam de 10 ori mai mari decît la combinațiile covalente considerate: CO_2 și $(C_2H_5)_2O$. La presiuni aplicate mici, de 1—10 atm, între presiunea termică P_t și presiunea internă P_i, diferența este foarte mică și nu depășește erorile experimentale. În aceste condiții, cele două presiuni pot fi identificate fără erori sensibile.

---

[1] C. Mc Lewis, *Zt. physik. Chemie*, 81, 626 (1913).

[2] J. J. van Laar, „Die Zustandsgleichung von Gasen und Flüssigkeiten, der Veränderlichkeit der Werte a und b, des kritischen Zustandes und der Theorie der Dampfspannungskurwen", Leipzig, 1924. K. Jellinek, op. cit., p. 792—793; 806.

TABLOUL XVIII—3

Presiunile termice și presiunile interne ale cîtorva lichide

P, atm	V, cm³ · mol⁻¹	b, cm³ · mol⁻¹	P_t, atm	$\frac{a}{V^2} = P_t$, atm	$P_t - P$, atm
		CO_2 lichid 0°C			
50	46,73	35,19	1 942	1 896	1 892
400	40,48	32,85	2 941	2 525	2 541
600	38,93	32,20	3 334	2 733	2 734
800	37,76	31,72	3 715	2 902	2 915
1 000	36,87	31,34	4 058	3 049	3 058
		Eter etilic. 20°C			
1	103,5	93,54	2 415	2 413	2 414
967	93,94	87,78	3 905	2 929	2 938
3 867	83,03	79,87	7 612	3 750	3 745
7 733	76,71	74,73	12 177	4 393	4 444
11 600	72,41	70,95	16 476	4 931	4 876
		Hg. 22°C			
1	14,813	14,195	39 190	39 250	39 189
967	14,755	14,157	40 500	39 550	39 533
3 867	14,593	14,050	44 600	40 400	40 703
7 733	14,406	13,915	49 326	41 500	41 593
11 600	14,252	13,803	53 940	42 400	42 340

Între presiunile interne calculate după diferite metode există unele diferențe, datorate îndeosebi erorilor care afectează mărimile fizice introduse în calcule (α, β, λ, V,....). Cu toate acestea, așa cum rezultă din tabloul XXVIII—4 valorile obținute prin diferitele metode sînt perfect comparabile, iar la lichidele pentru care sînt disponibile date fizice exacte (mercur, benzen, eter) concordanța dintre ele este foarte bună. Căldurile de vaporizare marcate cu asterisc au fost evaluate cu ajutorul ecuației empirice a lui Hildebrand:

$$\lambda = 24{,}5\ T_b - 1\,400,$$

TABLOUL XXVIII—4

Valorile presiunilor interne, obținute prin mai multe metode de calcul: 0°C și 1 atm

Lichidul	λ cal · mol⁻¹	V, cm³ · mol⁻¹	P_t, atm		$\frac{a}{V^2}$	Ecuația (XXVIII, 2—7)
			Ecuația (XXVIII, 2—6)	Ecuația (XXVIII, 2—8)		
Br_2	6 710*	56,1	4 998	4 937	—	—
Hg	14 000*	14,75	—	39 190	39 250	39 189
CS_2	6 429*	58,86	3 822	4 510	—	—
C_6H_6	7 248*	87,55	3 430	3 420	—	—
$C_6H_5CH_3$	8 000*	105,6	3 644	3 126	—	—
$HCCl_3$	6 790	79,6	3 700	3 522	—	—
C_2H_5Cl	5 620*	70,3	4 147	3 298	3 800	—
C_2H_5Br	6 232*	74,6	4 046	3 448	—	—
C_2H_5I	7 062*	80,7	4 250	3 614	—	—
$(C_2H_5)_2O$	6 990	103,5	2 730	2 789	—	2 730
$CH_3CO_2C_2H_5$	7 180*	97,9	3 305	3 029	—	—

BUCUREȘTI UNIVERSITY LIBRARY

în care T_b este temperatura absolută de fierbere. Valorile astfel determinate au, firește un caracter aproximativ. Presiunea externă P fiind mică (1 atm) presiunea termică P_t din (XXVIII, 2—7) a fost egalată, în tablou, cu presiunea internă P_i.

Presiuni interne concordante cu cele trecute în acest tablou se pot obține, de asemenea, utilizînd ecuația (XXVIII, 2—5) și valorile cîtului diferențial $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$ din taboul XXVIII—2.

Presiunea internă a lichidelor ionice și metalice va fi considerată în capitolul XXXI.

3. TENSIUNE SUPERFICIALĂ

S-a arătat în aliniatul precedent că sub acțiunea forțelor intermoleculare dintr-un lichid se formează, la suprafața sa, un strat superficial subțire, egal cu raza sferei de atracție moleculară (cîțiva Å) în care moleculele sînt supuse la forțe normale pe suprafața lichidului și îndreptate spre interiorul său. Ia astfel naștere, ca rezultat al forțelor de atracție dintre molecule, presiunea internă. Aici va fi examinat un alt fenomen, legat de starea particulară a suprafeței lichidului : *tensiunea superficială*.

Pentru ca o moleculă să treacă din interiorul lichidului în stratul său superficial, ea trebuie să efectueze un lucru împotriva presiunii interne : energia moleculelor de la suprafața lichidului este deci mai mare decît a moleculelor din interiorul său. Surplusul de energie al moleculelor de la suprafața unui lichid formează *energia de suprafață* a lichidului. Energia unui lichid se compune prin urmare din două părți : energia internă, egală cu produsul dintre numărul total de molecule și energia medie a unei molecule și energia sa de suprafață.

Energia de suprafață este egală cu produsul dintre suprafața lichidului și valoarea energiei unei suprafețe egală cu 1 cm², numită constantă a energiei de suprafață sau *energie superficială*. Pentru a mări suprafața unui lichid trebuie să i se furnizeze energia necesară pentru a aduce molecule din interiorul său în stratul superficial. Dacă ΔS reprezintă variația de suprafață, aportul necesar de energie ΔE ia valoarea :

$$\Delta E = A\,\Delta S, \qquad \text{(XXVIII, 3—1)}$$

A fiind energia superficială corespunzătoare. Aceasta depinde de natura lichidului ca și presiunea sa internă.

Starea cea mai stabilă a unui sistem este aceea care corespunde la energia sa minimă. Deoarece reducerea energiei de suprafață poate contribui la micșorarea energiei unui lichid, volumul acestuia va tinde să se încadreze în forma de suprafață minimă. Astfel, o picătură de lichid ia formă sferică, aceasta corespunzînd la suprafața minimă care mărginește picătura.

Ca rezultat al acestei tendințe, suprafața lichidului se comportă ca o membrană în tensiune, care se contractă pînă ce numărul maxim de molecule este adus în interior. Asupra unui element liniar de pe suprafața

lichidului acționează deci o forță paralelă cu suprafața și normală la element, proporțională cu dimensiunea sa liniară. Forța superficială care acționează asupra unui element liniar de 1 cm, este numită *tensiune superficială*. Se notează obișnuit cu γ și se măsoară în dine. cm^{-1}.

Mărind suprafața lichidului cu 1 cm^2 prin deplasarea unui centimetru liniar, asupra căruia acționează tensiunea superficială γ, cu un centimetru în direcția tensiunii însăși, aceasta efectuează un lucru egal în valoare cu $\gamma \times 1 = \gamma$, iar energia lichidului crește cu energia unui centimetru pătrat. Aceasta fiind prin definiție energia superficială A, rezultă egalitatea:

$$A = \gamma. \qquad \text{(XXVIII, 3—2)}$$

Energia superficială este egală în valoare cu tensiunea superficială Cele două mărimi diferă între ele: prima reprezintă o energie pe unitatea de suprafață, cealaltă o forță pe unitatea de lungime. Au însă aceeași dimensiune: $M\,T^{-2}$. Avînd matematic aceeași valoare și aceleași dimensiuni ca și tensiunea superficială, se notează cu γ și energia superficială, practică care va fi urmată și în cele ce urmează.

Existența unei suprafețe apare la separarea dintre două medii: lichid-gaz, lichid-lichid, lichid-solid. Tensiunea superficială apare la suprafața de separare lichid-gaz. De regulă, valorile convenite ale tensiunii superficiale se referă la interfața lichid-aer, saturat cu vaporii lichidului.

Trecem peste descrierea metodelor utilizate la determinarea tensiunii superficiale,[1] din care unele sînt bine cunoscute cititorilor și redăm în tabloul XXVIII — 5, pentru exemplificare, rezultatele obținute la cîteva lichide.

Tensiunea superficială scade sensibil cu creșterea temperaturii, devenind practic nulă la temperatura de fierbere. De aceea în tablou au fost indicate temperaturile pentru care sînt valabile datele consemnate. Pentru lichidele ionice, temperaturile din tablou sînt foarte apropiate de temperaturile lor de solidificare.

Din tablou se vede că tensiunile superficiale ale metalelor lichide sînt izbitor de mari. Tensiunile superficiale ale lichidelor ionice se situează între ale lichidelor metalice și cele ale lichidelor moleculare, care prezintă cele mai mici valori. Dintre acestea din urmă numai apa posedă o tensiune superficială ridicată, datorită fenomenului de asociere moleculară care îi este propriu. Studiul tensiunilor superficiale ale lichidelor ionice și metalice va fi reluat în capitolul XXXI. În cele ce urmează vor fi considerate numai lichide moleculare.

Mărirea suprafeței de separare dintre două lichide nemiscibile sau parțial miscibile necesită, de asemenea, furnizarea de energie ca și în cazul suprafeței de separare dintre lichid și aer. Energia necesară pentru mărirea suprafeței de separare cu 1 cm^2 se numește *energie superficială interfacială*. Ea este adesea exprimată ca *tensiune superficială interfacială*, măsurată în dine $\cdot$ cm^{-1}. Din cauză că densitățile moleculare de o parte și de alta a suprafeței nu diferă atît de mult ca la separarea dintre lichid și gaz, tensiunea interfacială este în general mai mică decît tensiu-

---

[1] Privitor la calcularea tensiunii superficiale din ascensiunea lichidelor în tuburi capilare: P. Bogdan, *Z. phys. Chem.*, **82**, 93 (1913).

TABLOUL XXVIII—5

Tensiunea superficială a citorva lichide

Lichidul	T, °C	γ dine · cm^{-1}	Lichidul	T, °C	γ dine · cm^{-1}
		Lichide moleculare[1]			
Apă	20	72,8	Acid formic	20	37,58
Benzen	„	28,88	„ acetic	„	27,42
Toluen	„	28,4	„ propionic	„	26,70
Alcool metilic	„	22,6	Nitrobenzen	„	41,8
„ etilic	„	22,32	Cloroform	„	27,1
Eter etilic	„	17,0	Tetraclorură de carbon	„	26,8
Acetonă	„	23,32	Sulfură de carbon	„	33,5
		Lichide metalice[2]			
Cupru	1 120	1 280	Plumb	400	445
Argint	970	920	Stibiu	640	395
Aur	1 070	1 127	Bismut	400	375
Zinc	420	750	Wolfram	3 380	2 310
Cadmiu	330	550	Fier	1 550	1 788
Mercur	20	465	Cobalt	1 550	1 886
Galiu	30	725	Nichel	1 550	1 934
Indiu	160	340	Platin	1 800	1 699
		Lichide ionice[3]			
NaCl	802	111,53	RbCl	715	98,48
NaBr	750	99,55	RbBr	685	100,73
NaI	660	88,03	RbI	645	80,43
KCl	770	98,88	CsCl	646	92,46
KBr	735	89,29	CsBr	636	83,35
KI	681	79,37	CsI	626	74,86

nea superficială: presiunile interne din cele două lichide adiacente fiind opuse se compensează în mare parte.

Cantitativ, această proprietate a tensiunii interfaciale este redată de *regula lui Antonoff*, conform căreia tensiunea interfacială γ_{AB} este egală cu diferența dintre tensiunile superficiale γ_B, γ_A ale celor două lichide adiacente (cînd sînt nemiscibile) sau ale soluțiilor lor reciproc saturate (cînd sînt parțial miscibile).

$$\gamma_{AB} = \gamma_B - \gamma_A. \qquad \text{(XXVIII, 3—3)}$$

Datele din tabloul XXVIII—6 confirmă regula lui Antonoff.

Menționam mai înainte că tensiunea superficială depinde de temperatură. Această dependență devine deosebit de interesantă dacă simpla tensiune superficială este amplificată sub forma unei mărimi moleculare:

---

[1] H. S. Taylor, S. Glasstone, op. cit., p. 572.
S. Glasstone, op. cit., p. 491.
[2] F. D. Richardson, op. cit., II, p. 426.
[3] G. J. Janz, „Molten Salts Handbook", New York, London, 1967, p. 80.

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

TABLOUL XXVIII—6

Verificarea regulii lui Antonoff. $T = 17—26°C$

Lichidul	γ_B, H_2O sat. cu lichid	γ_A, lichid sat. cu H_2O	γ_{AB}	
			exper.	calc.
CCl_4	70,2	26,7	43,8	48,5
$C_6H_5NO_2$	67,9	43,2	24,7	24,7
C_6H_6	63,2	28,8	34,4	34,4
$HCCl_3$	59,8	26,4	33,3	33,4
$C_6H_5—NH_2$	46,4	42,2	4,8	4,2
$(C_2H_5)O$	28,1	17,5	10,6	10,6

— *energia superficială molară.* Pentru a defini această mărime să considerăm un cub care conține 1 mol de lichid a cărui pondere moleculară este M, iar volumul specific (al unui gram), v; produsul Mv reprezintă atunci volumul molar al lichidului. Eötvös[1] a evaluat energia superficială molară prin produsul $\gamma(Mv)^{2/3}$ dintre energia de suprafață γ și suprafața $(Mv)^{2/3}$ a uneia din fețele cubului. Așa cum s-a arătat mai înainte, forma stabilă corespunzătoare a masei de lichid este însă sferică, iar suprafața sferei $4\pi\left(\frac{3}{4\pi}Mv\right)^{2/3} = 4^{1/3}\ 3^{2/3}\ \pi^{1/3}\ (Mv)^{2/3}$ este proporțională cu $(Mv)^{2/3}$, mărime pe care o vom considera ca *suprafață molară*. Produsul dintre energia superficială (sau tensiunea superficială) γ și suprafața molară, adică $\gamma(Mv)^{2/3}$, formează energia superficială molară a lichidului, definită de Eötvös.

Aplicînd principiul stărilor corespondente, Eötvös a dedus o relație importantă între tensiunea superficială și temperatură. Energia superficială molară a unui lichid poate fi considerată corespondentul energiei molare de volum a unui gaz, reprezentată prin produsul PV. Cum derivata acestuia în raport cu temperatura absolută este egală cu o constantă (constanta gazelor perfecte R), prin analogie, aceeași derivată a energiei molare superficiale trebuie să fie de asemenea constantă, adică :

$$-\frac{d[\gamma(Mv)^{2/3}]}{dT} = k. \qquad \text{(XXVIII, 3—4)}$$

Expresia (XXVIII, 3—4) este ecuația diferențială a lui Eötvös. Ca și constanta gazelor perfecte, constanta lui Eötvös k urmează să fie o constantă universală. S-a introdus semnul minus fiindcă energia molară superficială scade cu temperatura ca și tensiunea superficială.

Integrînd ecuația (XXVIII, 3—4) între temperaturile T_1 și T_2 se obține :

$$\gamma_2(M\,v_2)^{2/3} - \gamma_1(M\,v_1)^{2/3} = k\,(T_2 - T_1). \qquad \text{(XXVIII, 3—5)}$$

La temperatura critică T_c, tensiunea superficială se anulează și, lăsînd la o parte indicii, ecuația precedentă ia forma :

$$\gamma\,(Mv)^{2/3} = k(T_c - T), \qquad \text{(XXVIII, 3—6)}$$

[1] L. Eötvös, *Ann. Phys.*, 27, 448 (1886).

γ, v fiind tensiunea superficială şi, respectiv, volumul specific la temperatura T. În locul temperaturilor absolute T_c şi T pot fi introduse temperaturile Celsius t_c şi t.

Ramsay şi Shields [1] au arătat că la temperaturi nu prea apropiate de punctul critic, energia superficială molară poate fi mai bine redată prin ecuaţia :

$$\gamma(Mv)^{2/3} = k(t_c - 6 - t), \qquad \text{(XXVIII, 3—7)}$$

care reprezintă o formă îmbunătăţită a ecuaţiei lui Eötvös. Tot ei au arătat că pentru lichidele normale (formate din molecule neasociate) constanta lui Eötvös este aproximativ egală cu 2,1. Această cerinţă reiese din tabloul XXVIII—7, în care este redată valoarea constantei k pentru cîteva lichide.

TABLOUL XXVIII—7

Lichidul	Intervalul de temperatură, °C	Constanta k erg · grad^{-1}
Benzen	25—55	2,20
Nitrobenzen	173	2,31
Cloroform	—22—55	2,06
Tetraclorură de carbon	0—25	1,95
Eter etilic	—20—0	1,94
Acetat de etil	0—25	2,37
Anilină	174	2,16
Tripalmitin	90	5,55
Tristearin	121—201	6,75
Triolein	21	8,4
Apă	0—100	1,0
Alcool etilic	—79— 75	0,94
Alcool metilic	—75— 65	0,67

La lichidele moleculare cu greutăţi moleculare pînă la circa 100, ecuaţia (XXVIII, 3—7) se aplică satisfăcător. Lichidelor cu ponderi moleculare mari (tristearin, triolein) le revin constante anormal de mari. Constanta k pare a varia cu greutatea moleculară chiar şi la lichidele normale. Pentru a ţine seamă de această variaţie, Walden a propus ecuaţia empirică :

$$k = 1{,}90 + 0{,}011 \Sigma n \sqrt{A}, \qquad \text{(XXVIII, 3—8)}$$

în care A este greutatea atomică, iar n numărul atomilor din fiecare element constituent al moleculei de lichid.

Apa, alcoolii, acizii organici,... prezintă constante Eötvös mici, ale căror valori depind totodată de temperatură. Această comportare este atribuită fenomenului de asociaţie moleculară [2]. Dacă se admite

[1] W. Ramsay, J. Shields, *Phil. Trans.* (A) **189**, 647 (1893).

[2] Pentru o concepţie mai generală despre asociaţie moleculară a se vedea : Petru Bogdan, *Z. phys. Chem.*, **57**, 349 (1907) ; **82**, 106 (1913) ; *J. Chim. phys.*, **30**, 581 (1933) ; **31**, 647 (1934).

această explicație, abaterea de la ecuația (XXVIII, 3—7) poate fi folosită pentru determinarea gradului de asociație, adică a fracțiunii de molecule asociate. În adevăr, în urma asocierii, greutatea moleculară a lichidului devine xM, unde x este factorul de asociere, iar constanta reală a lui Eötvös este atunci dată de expresia:

$$-\frac{\mathrm{d}[\gamma(xMv)^{2/3}]}{\mathrm{d}T} = k.$$

Factorul de asociere x ia deci valoarea:

$$x = \left(\frac{k}{k'}\right)^{3/2}, \qquad \text{(XXVIII, 3—9)}$$

unde constanta k este egală cu 2,1, iar k' este constanta determinată experimental din ecuația (XXVIII, 3—7).

O altă mărime importantă în care figurează tensiunea superficială este *parachorul*. Pentru a deduce expresia sa, se pleacă de la o ecuație a tensiunii superficiale propusă de van der Waals:

$$\gamma = \gamma_0\left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^n, \qquad \text{(XXVIII, 3—10)}$$

în care T_c este temperatura critică a lichidului, γ_0 o constantă care depinde de constantele critice ale acestuia, iar n o constantă universală egală cu 1,2. Scriind ecuația lui Eötvös (XXVIII, 3—7) sub forma:

$$\gamma(Mv)^{2/3} = kT_c\left(1 - \frac{T}{T_c}\right)$$

și introducînd valoarea diferenței $1 - \frac{T}{T_c}$ din (XXVIII, 3—10) rezultă:

$$\gamma^{\frac{n-1}{n}}(Mv)^{2/3} = k\,T_c\gamma_0^{-\frac{1}{n}}.$$

Ridicînd la puterea $\frac{3}{2}$ în ambii membri ai ecuației și ținînd seamă de valoarea exponentului n, expresia precedentă devine:

$$\gamma^{\frac{1}{4}}Mv = k^{3/2}T_c^{3/2}\gamma_0^{-\frac{3}{2n}}.$$

Mărimile care figurează în partea dreaptă sînt toate constante care depind numai de natura lichidului. Pentru unul și același lichid se poate scrie:

$$\gamma^{1/4}Mv = [P]. \qquad \text{(XXVIII, 3—11)}$$

BCU IAȘI CENTRALĂ UNIVERSITY LIBRARY

Constanta $[P]$ astfel definită a fost numită de Sugden[1] „parachor". Fizic, parachorul reprezintă volumul molar al lichidului la o tensiune superficială egală cu unitatea. Pentru lichidele normale, care ascultă de ecuația lui Eötvös, parachorul unui lichid urmează să păstreze o valoare constantă independentă de temperatură. Așa cum rezultă din tabloul XXVIII—8 această cerință este corect îndeplinită.

TABLOUL XXVIII—8

Parachorul eterului

T, °C	γ	Mv	$[P]$
20	17,01	104,2	211,7
50	13,69	110,5	212,5
110	7,00	129,8	211,1
140	4,00	150,0	212,6
170	1,42	195,1	212,9
			212,2

Din definiția parachorului rezultă că a compara parachorii unor lichide echivalează cu a compara volumele molare sub condiția ca lichidele să aibă aceeași tensiune superficială (egală cu unitatea). Cum lichidele au atunci aceeași presiune internă, compararea parachorilor constituie o bază mai rațională de comparare decît compararea volumelor la temperaturi alese arbitrar (cum ar fi temperatura de fuziune).

Examinînd datele experimentale privind substanțele izomere și membrii seriilor omoloage, Sugden a arătat că parachorul este o mărime aditivă și constitutivă: valoarea sa depinde atît de natura atomilor care constituie molecula cît și de modul în care ei sînt legați. Se pot, deci, defini *parachori echivalenți* pentru diferite elemente și diferiți factori structurali (dublă legătură, nucleu hexagonal etc.) din a căror însumare urmează să rezulte parachorul substanțelor compuse. În tabloul XXVIII—9 sînt dați parachorii echivalenți ai elementelor și factorilor structurali mai des întîlniți.

TABLOUL XXVIII—9

Parachori echivalenți

Carbon	4,8	Sulf	48,5	Azot	12,5
Hidrogen	17,1	Clor	53,8	Dublă legătură	23,2
Oxigen	20,0	Brom	68,0	Triplă legătură	46,6
O_2	60,0	Iod	90,0	Nucleul hexagonal	6,1

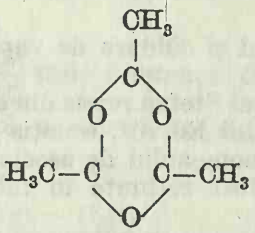
Aditivitatea parachorilor echivalenți poate fi verificată, spre exemplu, la eter. Valoarea experimentală a parachorului său, așa cum rezultă din tabloul XXVIII—8 este egală cu 212,2. Însumînd parachorii echivalenți dați în tabloul XXVIII—9 se obține: $4 \times 4{,}8 + 10 \times 17{,}1 + 20 = 210{,}2$, în bun acord cu valoarea experimentală.

Lichidele cu molecule asociate au parachori ceva mai mici decît cei calculați prin însumarea parachorilor echivalenți corespunzători. Totodată, parachorii lor cresc cu temperatura.

Pentru a arăta contribuția pe care o poate aduce determinarea parachorului la elucidarea problemelor de structură moleculară vom considera următorul exemplu. Aldehida acetică formează un lichid — paraldehidă —

[1] S. Sugden, *J. Chem. Soc.*, **125**, 32 (1924); „The Parachor and Valency", London, 1930.

constituit din molecule trimere $(C_2H_4O)_3$. Parachorul său este egal cu 298,7 pe cînd trimerului i-ar corespunde un parachor egal cu $3(2 \times 4{,}8 + 4 \times 17{,}1 + 20 + 23{,}2) = 363{,}6$. Diferența dintre această valoare și valoarea experimentală este 64,9 și corespunde aproape la 3 duble legături, al căror parachor este 69,6. Prin polimerizare, cele trei duble legături au dispărut deci, și trimerului îi revine formula :



Parachorul său, evaluat cu ajutorul echivalenților din tabloul XXVIII—9, este $6 \times 4{,}8 + 12 \times 17{,}1 + 3 \times 20 + 6{,}1 = 290{,}1$ valoare apropiată de 298,7, găsită experimental.

4. LEGĂTURA DINTRE TENSIUNEA SUPERFICIALĂ ȘI CĂLDURA DE VAPORIZARE

Deoarece căldura de vaporizare este datorată forțelor intermoleculare ca și tensiunea superficială, trebuie să existe o relație de interdependență între aceste două mărimi. Pentru a deriva această relație, Stefan[1] a presupus că pentru a aduce o moleculă din interiorul lichidului la suprafața sa, lucrul efectuat împotriva forțelor de atracție intermoleculară trebuie să stea în strînsă legătură cu energia necesară pentru a aduce molecula considerată în spațiul ocupat de vaporii lichidului, energie reprezentată prin căldura de vaporizare a acestuia. Ostwald[2] a presupus că lucrul împotriva forțelor de atracție este jumătate din căldura de vaporizare. Relația concepută de Stefan poate fi scrisă deci sub forma :

$$\gamma\, v^{2/3} = \frac{l}{2}$$

sau, în general :

$$\frac{l}{\gamma v^{2/3}} = C_S, \qquad \text{(XXVIII, 4—1)}$$

v și l fiind volumul și căldura de vaporizare a unei singure molecule. În ultima ecuație s-a admis că lucrul împotriva forțelor moleculare atractive este o fracțiune $\frac{1}{n}$ din căldura de vaporizare. Este o ipoteză mai plauzibilă decît cea introdusă de Ostwald. Constanta C_S, egală cu n, poate fi numită *constanta lui Stefan*.

---

[1] J. Stefan, *Wied. Ann.*, 20, 655 (1886).
[2] W. Ostwald, *Z. phys. Chem.*, 1, 45 (1887).

BUCUREȘTI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

În vederea aplicării ecuației (XXVIII, 4—1), să introducem mărimi molare în locul mărimilor moleculare, înmulțind numărătorul și numitorul ecuației cu numărul lui Avogadro N. Atunci, ecuația lui Stefan devine:

$$\frac{\lambda}{N^{1/3}\gamma V^{2/3}} = C_S, \qquad \text{(XXVIII, 4—2)}$$

în care V și λ sînt volumul și căldura de vaporizare pentru un mol de lichid.

Valabilitatea ecuației lui Stefan reiese din datele conținute în tabloul XXVIII—10. Ca și ecuația lui Eötvös, ecuația (XXVIII, 4—2) se poate aplica numai în absența fenomenului de asociație moleculară. De aceea, din tabloul XXVIII—5 au fost reținute în tabloul XXVIII—10 numai

TABLOUL XXVIII—10

Constanta lui Stefan pentru lichide normale. $T = 20°$ C

Lichidul	γ dine · cm^{-1}	λ cal · mol^{-1}	ρ g · cm^{-3}	$V^{2/3}$	C_S Ecuația (XXVIII, 4—2)	t_c, °C	C_S Ecuația (XXVIII, 4—3)
Benzen	28,88	8 100	0,8791	19,91	6,98	288,5	7,21
Toluen	28,40	8 500	0,871	28,37	6,63	—	—
Cloroform	27,10	7 690	1,498	20,30	6,93	262,5	7,60
Tetraclorură de carbon	26,80	7 450	1,396	21,02	6,54	283,2	6,77
Sulfură de carbon	33,50	6 650	1,263	15,34	6,41	273,1	6,29
					6,70		6,97

așa-numitele lichide „normale". Datele din tablou sînt raportate la temperatura de 20°C, la care au fost aduse și valorile căldurilor de vaporizare din diferitele surse[1]. Din antepenultima coloană din tablou rezultă că ecuația (XXVIII, 4—2) se verifică satisfăcător dar, la temperatura considerată, valoarea constantei lui Stefan este de circa 3 ori mai mare decît cea preliminată de Ostwald.

Produsul $\gamma V^{2/3}$ de la numitorul ecuației (XXVIII, 4—2) se poate înlocui, firește, prin expresia echivalentă din ecuația (XXVIII, 3—7). Rezultă astfel expresia:

$$\frac{\lambda}{N^{1/3}k(T_c - T - 6)} = C_S. \qquad \text{(XXVIII, 4—3)}$$

În ultima coloană din tablou sînt date valorile constantei lui Stefan calculate cu ajutorul acestei ecuații, utilizînd valorile temperaturilor critice din penultima coloană și admițînd pentru constanta lui Eötvös 2,12 erg · grad^{-1}. Valorile obținute sînt comparabile cu cele deduse din ecuația (XXVIII, 4—2) dar mai imprăștiate în raport cu valoarea medie.

[1] K. Jellinek, I, op. cit., p. 590; „Tabellenbuch Chemie", Berlin, 1957, p. 243.

Deoarece atît numărătorul cît și numitorul din ecuația (XXVIII, 4—3) depind de temperatură, constanta C_S poate varia cu temperatura. Diferențiind ecuația (XXVIII, 4—3) în raport cu temperatura rezultă :

$$\frac{\mathrm{d} \ln C_S}{\mathrm{d}T} = \frac{1}{\lambda} \frac{\mathrm{d}\lambda}{\mathrm{d}T} + \frac{1}{T_c - T - 6}. \qquad \text{(XXVIII, 4—4)}$$

Înlocuind cîtul diferențial $\frac{\mathrm{d}\lambda}{\mathrm{d}T}$ prin diferența $C_P(g) - C_P(l)$ dintre capacitatea calorifică moleculară a vaporilor $C_P(g)$ și a lichidului $C_P(l)$, se obține ecuația :

$$\frac{\mathrm{d} \ln C_S}{\mathrm{d}T} = \frac{C_P(g) - C_P(l)}{\lambda} + \frac{1}{T_c - T - 6}. \qquad \text{(XXVIII, 4—5)}$$

Primul termen din dreapta egalității este în general negativ ; termenul al doilea este pozitiv. După cum predomină valoarea numerică a primului sau a celui de al doilea termen, C_S poate descrește sau crește cu ridicarea temperaturii. În intervale mici de temperatură (de cîteva zeci de grade), variația constantei lui Stefan este însă neglijabilă.

Pentru a da o idee despre legătura dintre constanta lui Stefan și morfologia lichidelor să considerăm un mol de lichid care conține N_l molecule în masa sa interioară și N_γ molecule în stratul superficial. Însemnînd cu N numărul total de molecule, putem scrie :

$$N_l + N_\gamma = N. \qquad \text{(XXVIII, 4—6)}$$

Dacă φ este energia (potențialul) de interacție dintre două molecule iar c_l și c_γ cifrele de coordinație din interiorul și de la suprafața lichidului, energia sa potențială totală E este :

$$E = \frac{1}{2} N_l c_l \varphi + \frac{1}{2} N_\gamma c_\gamma \varphi.$$

Înlocuind numărul N_l prin valoarea sa din (XXVIII, 4—6) rezultă :

$$E = \frac{1}{2} N c_l \varphi + \frac{1}{2} N_\gamma (c_\gamma - c_l) \varphi. \qquad \text{(XXVIII, 4—7)}$$

Primul termen din dreapta egalității reprezintă energia inițială E_l a lichidului. Al doilea termen reprezintă energia E_γ necesară pentru a despărți lichidul în două părți, cînd un număr N_γ de molecule care inițial aveau fiecare energia medie egală cu $\frac{1}{2} c_l \varphi$ au, după despărțire,

energia medie $\frac{1}{2} c_\gamma \varphi$. Formînd suma $E_l + E_\gamma$ regăsim ecuaţia (XXVIII, 4—7): $E = E_l + E_\gamma$, în care:

$$E_l = \frac{1}{2} N c_l \varphi, \quad E_\gamma = \frac{1}{2} N_\gamma (c_\gamma - c_l) \varphi. \qquad \text{(XXVIII, 4—8)}$$

Energia φ fiind negativă iar $c_\gamma < c_l$, energia superficială E_γ este pozitivă: ridicarea unei molecule din interiorul lichidului la suprafaţa sa este însoţită de absorbţie de energie.

Energia *molară* superficială fiind $\frac{1}{2} N (c_\gamma - c_l)\varphi$, iar energia molară $\frac{1}{2} N c_l \varphi$ a unui lichid fiind egală cu $-\lambda$, constanta lui Stefan devine:

$$C_S = -\frac{\frac{1}{2} N c_l \varphi}{\frac{1}{2} N (c_\gamma - c_l)\varphi} = -\frac{c_l}{c_\gamma - c_l} \qquad \text{(XXVIII, 4—9)}$$

sau:

$$C_S = \frac{1}{1 - \frac{c_\gamma}{c_l}}. \qquad \text{(XXVIII, 4—10)}$$

Această relaţie a fost stabilită de Wolf şi Klapproth[1]. Constanta C_S depinde deci de diferenţa dintre cele două cifre de coordinaţie c_γ şi c_l.

Pentru structuri moleculare compacte $c_l = 12$. Pentru c_γ se poate lua $\frac{5}{6}$ din 12] ~ 10, deoarece din cele 6 feţe ale unui cub pe care se repartizează cele 12 molecule în jurul unei molecule din interiorul lichidului, rămîn numai 5 asemenea feţe pentru o moleculă de la suprafaţă. Rezultă astfel $C_S \sim 6$, în acord satisfăcător cu valorile calculate cu ajutorul ecuaţiei (XXVIII, 4—2).

Numeroase alte ecuaţii au fost propuse privind legătura dintre energia superficială şi căldura de vaporizare[2]. Menţionăm dintre acestea ecuaţia lui Harasima[3]:

$$\frac{\lambda + \frac{RT}{2}}{N^{1/3} \gamma V^{2/3}} = C_H \qquad \text{(XXVIII, 4—11)}$$

---

[1] K. L. Wolf, K. Klapproth, *Z. phys. Chem.*, B. 46, 276 (1940).

[2] J. R. Partington, II, op. cit., p. 148; K. Jellineck, I, op. cit., p. 909.

[3] A. Harasima, *Proc. Phys. Mat. Soc. Japan*, 22, 825 (1940); 23, 977 (1941). „Advances in chemical Physics", ed. de I. Prigogine, I, 1958. Capitolul întocmit de A. Harasima, p. 203.

în care C_{II} este o constantă. Pentru lichide formate din molecule mono- și biatomice (He, Ne, A, H_2, D_2 și N_2), constanta C_{II} ia valori cuprinse între 2,4 și 2,7. Ecuația lui Harasima este o versiune puțin modificată a ecuației lui Stefan.

5. TENSIUNEA DE VAPORI A LICHIDELOR

Lichidele au tendința să se evapore. Dacă un recipient închis este parțial umplut cu lichid, spațiul rămas liber se umple cu vaporii lichidului. La saturație, vaporii ajung în echilibru cu lichidul. Presiunea vaporilor de saturație este numită presiune sau *tensiune de vapori* a lichidului. Ea depinde de temperatura lichidului și de presiunea externă exercitată asupra sa.

Producerea vaporilor se explică ușor dacă admitem că moleculele lichidului se găsesc într-o permanentă mișcare de translație, ca și moleculele unui gaz. Ajungînd în stratul adiacent suprafeței libere, moleculele cu energie de mișcare suficient de mare ca să poată învinge presiunea internă a lichidului vor străbate suprafața acestuia și vor intra în spațiul liber de deasupra, constituind treptat vaporii lichidului. Paralel cu acest proces, molecule de vapori ajungînd, în mișcarea lor, la suprafața lichidului se condensează și intră în masa de lichid. Cele două procese antagoniste — de vaporizare și de condensare — se compensează cînd lichidul intră în echilibru cu vaporii săi. Atunci, tot atîtea molecule de lichid se evaporă cîte molecule de vapori se condensează la suprafața lichidului. Echilibrul dintre lichid și vaporii săi este deci un *echilibru dinamic*. Tensiunea de vapori care se instituie cînd echilibrul este atins nu depinde de cantitatea de lichid ci numai de temperatura lichidului și de presiunea căreia acesta este supus.

Pentru a determina influența presiunii să considerăm 1 mol de lichid, la temperatura T, închis într-un cilindru între doi pereți A, B, așa cum se vede din figura XXVIII—2. Peretele A teste format dintr-un piston

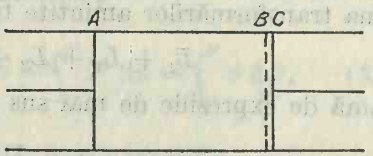


Fig. XXVIII—2. — Pentru determinarea influenței presiunii externe asupra tensiunii de vapori.

etanș care se poate mișca fără frecare în interiorul cilindrului. Peretele B este format dintr-o membrană semipermeabilă care lasă să treacă vaporii dar oprește trecerea lichidului. În spatele peretelui B se află pistonul mobil C, care la început este adiacent la B. Cu ajutorul acestui dispozitiv să efectuăm un ciclu izoterm de transformări format din următoarele procese parțiale:

Să lăsăm să se evapore izoterma și reversibil dm moli de lichid. Lucrul L_1 legat de această transformare este dat de relația:

$$L_1 = p' V \, dm - P v \, dm, \qquad \text{(XXVIII, 5—1)}$$

în care V este volumul molar al vaporilor, iar p tensiunea de vapori care acționează asupra pistonului C; P este presiunea lichidului, care se exercită asupra pistonului A, iar v volumul său molar. În această transformare pistoanele A și B se deplasează spre dreapta, proporțional cu volumele v, V.

Să mărim presiunea P, care acționează asupra lichidului, de la P la P'. Pentru a evita vaporizarea sau condensarea, volumul celor dm moli de vapori variază de asemenea (crește) pînă ce tensiunea p ajunge la valoarea p'. Lucrul L_2 legat de această schimbare de stare este dat de expresia:

$$L_2 = \int_p^{p'} p\,\mathrm{d}V\,dm + \int_p^{p'} P\,\mathrm{d}\,(v - v\,dm), \quad \text{(XXVIII, 5—2)}$$

$(v - v\,dm)$ fiind volumul lichidului după prima transformare. S-au păstrat aceleași limite de integrare și pentru al doilea termen din dreapta egalității fiindcă la o valoare p a tensiunii de vapori corespunde o presiune externă determinată P.

Să lăsăm acum cei dm moli de vapori să se condenseze. Lucrul corespunzător L_3 ia valoarea:

$$L_3 = P'v'\,dm - p'\,V'\,dm. \quad \text{(XXVIII, 5—3)}$$

În sistem nu mai există acum vapori ci numai lichid: pistonul C este adiacent la peretele B ca și înainte de a se proceda la prima transformare. Pentru ca sistemul să revină complet la starea sa inițială mai trebuie readusă presiunea asupra lichidului de la P' la P. Se obține acum lucrul L_4:

$$L_4 = \int_{p'}^{p} P\,dv. \quad \text{(XXVIII, 5—4)}$$

După revenirea sistemului la starea sa inițială, variația energiei sale în urma transformărilor amintite trebuie să fie nulă. În consecință:

$$L_1 + L_2 + L_3 + L_4 = 0.$$

Ținînd seamă de expresiile de mai sus ale acestor termeni, se poate scrie:

$$p\,V\,dm - P\,v\,dm + \int_p^{p'} p\,\mathrm{d}V\,dm + \int_p^{p'} P\,\mathrm{d}(v - v\,dm) +$$

$$+ P'v'\,dm - p'V'\,dm + \int_{p'}^{p} P\,dv = 0. \quad \text{(XXVIII, 5—5)}$$

Pentru simplificarea expresiei să considerăm mai întîi termenii:

$$\int_p^{p'} P\,\mathrm{d}(v - v\,dm) + \int_{p'}^{p} P\,dv,$$

pentru care putem scrie :

$$\int_p^{p'} P\,\mathrm{d}(v - v\,\mathrm{d}m) = \int_p^{p'} P\,\mathrm{d}v - \int_p^{p'} P\,\mathrm{d}v\,\mathrm{d}m\,;\quad \int_{p'}^{p} P\,\mathrm{d}v = -\int_p^{p'} P\,\mathrm{d}v.$$

Deci :

$$\int_p^{p'} P\,\mathrm{d}(v - v\,\mathrm{d}m) + \int_{p'}^{p} P\,\mathrm{d}v = -\int_p^{p'} P\,\mathrm{d}v\,\mathrm{d}m.$$

Introducînd acest rezultat în (XXVIII, 5—5) și împărțind prin $\mathrm{d}m$ se obține :

$$pV - Pv + \int_p^{p'} p\,\mathrm{d}V + P'v' - p'V' - \int_p^{p'} P\,\mathrm{d}v = 0.$$

Să considerăm acum grupul de termeni :

$$pV - p'V' + \int_p^{p'} p\,\mathrm{d}V$$

și să observăm că :

$$pV - p'V' = \int_p^{p'} \mathrm{d}(PV) = -\int_p^{p'} p\,\mathrm{d}V - \int_p^{p'} V\,\mathrm{d}p.$$

Deci :

$$pV - p'V' + \int_p^{p'} p\,\mathrm{d}V = -\int_p^{p'} V\,\mathrm{d}p. \qquad \text{(XXVIII, 5—6)}$$

La fel se poate demonstra egalitatea :

$$P'v' - Pv - \int_p^{p'} P\,\mathrm{d}v = \int_p^{p'} v\,\mathrm{d}P. \qquad \text{(XXVIII, 5—7)}$$

Din (XXVIII, 5—5) — (XXVIII, 5—7) rezultă :

$$\int_p^{p'} v\,\mathrm{d}P = \int_p^{p'} V\,\mathrm{d}p$$

sau :

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}P} = \frac{v}{V}. \qquad \text{(XXVIII, 5—8)}$$

Ecuația (XXVIII, 5—8) ne arată că variația tensiunii de vapori p cînd presiunea externă aplicată lichidului P crește cu o unitate ($\mathrm{d}P = 1$),

BUJIASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

este egală cu raportul dintre volumul molar al lichidului și volumul molar al vaporilor. Deoarece, la suficientă depărtare de temperatura critică, V este incomparabil mai mare decît v, variația tensiunii de vapori cu presiunea este în general foarte mică.

Integrînd ecuația (XXVIII, 5—8) și presupunînd că vaporii urmează legea gazelor perfecte, obținem succesiv :

$$\int_{P_1}^{P_2} V\mathrm{d}p = RT\int_{P_1}^{P_2} \mathrm{d}\ln p = \int_{P_1}^{P_2} v\,\mathrm{d}P;\quad \log\frac{p_2}{p_1} = \frac{1}{2{,}303\,RT}\int_{P_1}^{P_2} v\,\mathrm{d}P,$$

p_1 și p_2 fiind tensiunile de vapori corespunzătoare presiunilor P_1 și P_2 aplicate asupra lichidului. Dacă P_1 nu diferă prea mult de P_2, variația volumului v este neglijabilă și din ultima relație rezultă :

$$\log\frac{p_2}{p_1} = \frac{v}{2{,}303\,RT}(P_2 - P_1). \qquad \text{(XXVIII, 5—9)}$$

Tensiunea de vapori a apei în vid ($P_1 = 0$) și la 0°C este, spre exemplu, 4,579 mm mercur. Să calculăm variația tensiunii de vapori cînd asupra apei lichide acționează presiunea atmosferică ($P_2 = 1$ atm) știind că $v = 18$ cm^3 :

$$\log\frac{p_2}{p_1} = \frac{18}{2{,}303 \times 82{,}06 \times 273}\cdot 1 = \frac{18}{2{,}303 \times 22\,400} = 0{,}00035.$$

Deci :

$$p_2 = 1{,}0008\,p_1 = 4{,}583 \text{ mm Hg}.$$

Creșterea tensiunii de vapori ajunge abia la 0,004 mm Hg care nu depășește erorile experimentale curente. Cînd presiunea exercitată asupra lichidului crește la sute de atmosfere, tensiunea de vapori poate crește considerabil, la rîndul său.

Presiunea asupra lichidelor poate fi realizată prin comprimarea unor gaze indiferente (aer, N_2, A...) în spațiul liber de deasupra lichidului.

Cu mult mai accentuată este influența temperaturii asupra tensiunii de vapori a lichidelor. Pentru a o pune în evidență redăm în tabloul XXVIII—11 creșterea tensiunii de vapori cu temperatura la cîteva lichide moleculare. Din datele din tablou rezultă că lichidele moleculare ajung la tensiuni mari de vapori chiar la temperaturi sub 100 °C.

În figura XXVIII—3 este reprezentată, prin curba plină, tensiunea de vapori a apei în funcție de temperatură, iar prin linia întreruptă, variația tensiunii sale de vapori cu presiunea la scară de 10 ori mai mare,

aplicînd formula (XXVIII, 5—9). Se vede imediat influența covîrșitoare a temperaturii asupra tensiunii de vapori, față de influența aproape disparentă a presiunii aplicată asupra lichidului.

TABLOUL XXVIII—11

Tensiunile de vapori ale cîtorva lichide, în mm Hg

T, °C	Apă [1]	Acid acetic [2]	CCl_4 [2,3]
0	4,579	—	—
10	9,209	—	56,0
20	17,535	11,7	91,0
30	31,824	20,6	143,0
40	55,32	34,8	210,9
50	92,51	36,6	317,1
60	149,38	88,9	450,8
70	233,7	136,0	622,3
80	355,1	202,3	825,0
90	525,76	293,7	—
100	760,00	417,1	—
150	3570,7		—
T. fierbere °C	100	118,5	76,75

Deoarece temperatura are cea mai mare influență asupra tensiunii de vapori, teoria cinetică a vaporizării trebuie să conducă imediat la dependența cantitativă dintre tensiunea de vapori și temperatură.

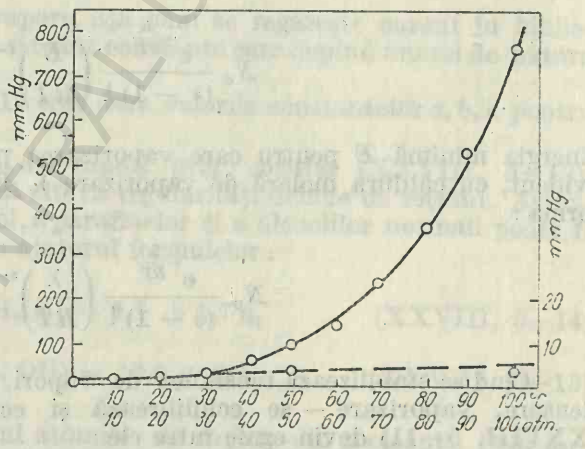


Fig. XXVIII—3. — Tensiunea de vapori a apei în funcție de temperatură și presiune.

Pentru simplificarea teoriei vom presupune că vaporii sînt suficient de diluați pentru a le putea aplica legile gazelor perfecte. Vom presupune, de asemenea, că condensarea vaporilor are loc fără energie de activare, adică ciocnirile dintre moleculele de vapori și suprafața lichidului duc la condensarea acestora. Numărul ciocnirilor dintre cele N molecule dintr-un

[1] K. Jellinek, op. cit., I, p. 563, unde sînt date și indicații bibliografice asupra tensiunii de vapori.
[2] S. Glasstone, op. cit., p. 449.
[3] E. A. Moelwyn-Hughes, op. cit., p. 686.

mol de gaz și unitatea de suprafață (cm^2), în unitatea de timp (secundă), este dat de ecuația (I, 4—15):

$$\frac{NP}{4RT}\bar{c},$$

în care mărimile au semnificările cunoscute. Înlocuind viteza mijlocie $\bar{c}$ prin valoarea sa în funcție de temperatură și însemnînd tensiunea de vapori cu p rezultă:

$$\frac{Np}{(2\pi MRT)^{1/2}}, \qquad \text{(XXVIII, 5—10)}$$

M fiind greutatea moleculară a fluidului. Această expresie reprezintă deci numărul de molecule care se condensează în unitatea de timp pe unitatea de suprafață a lichidului.

Să evaluăm acum numărul de molecule care ies din lichid printr-o unitate din suprafața sa, în unitatea de timp, pentru a deveni vapori. Fie N_σ numărul de molecule din unitatea de suprafață a lichidului. Dintre acestea vor putea învinge presiunea internă din lichid și se vor evapora numai cele ce posedă o energie superioară unei limite determinate E. Dacă energia moleculară este repartizată pe $2s$ termeni pătratici, numărul moleculelor care îndeplinesc această condiție este dat de expresia (I,8—20). Reținînd numai primul termen din dezvoltare, expresia devine:

$$N_\sigma \frac{e^{-\frac{E}{RT}}}{(s-1)!}\left(\frac{E}{RT}\right)^{s-1}.$$

Energia minimă E pentru care vaporizarea poate avea loc este egală, evident, cu căldura molară de vaporizare λ. Ecuația precedentă ia deci forma:

$$N_\sigma \frac{e^{-\frac{\lambda}{RT}}}{(s-1)!}\left(\frac{\lambda}{RT}\right)^{s-1}. \qquad \text{(XXVIII, 5—11)}$$

Cînd se stabilizează tensiunea de vapori, cele două procese — condensare, vaporizare — se echilibrează și ecuațiile (XXVIII, 5—10), (XXVIII, 5—11) devin egale între ele:

$$\frac{Np}{(2\pi MRT)^{1/2}} = N_\sigma \frac{e^{-\frac{\lambda}{RT}}}{(s-1)!}\left(\frac{\lambda}{RT}\right)^{s-1}.$$

Rezolvînd în raport cu p și logaritmînd, putem scrie:

$$\ln p = -\frac{\lambda}{RT} - \left(s-\frac{3}{2}\right)\ln T + \ln \frac{N_\sigma}{N}\frac{(2\pi MR)^{1/2}}{(s-1)!}\left(\frac{\lambda}{R}\right)^{s-1}.$$

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Trecînd la logaritmi zecimali, rezultă :

$$\log p = -\frac{\lambda}{2{,}303\ RT} - \left(s - \frac{3}{2}\right)\log T + \log \frac{N_\sigma}{N}\frac{(2\pi MR)^{1/2}}{(s-1)!}\left(\frac{\lambda}{R}\right)^{s-1}. \qquad \text{(XXVIII, 5—12)}$$

Punînd :

$$\log \frac{N_\sigma}{N}\frac{(2\pi MR)^{1/2}}{(s-1)!}\left(\frac{\lambda}{R}\right)^{s-1} = a,$$

$$s - \frac{3}{2} = b,$$

$$\frac{\lambda}{2{,}303\ R} = c,$$

ecuația precedentă ia forma :

$$\log p = a - b \log T - \frac{c}{T}. \qquad \text{(XXVIII, 5—13)}$$

Este ecuația tensiunii de vapori, așa cum se regăsește curent în bibliografie de specialitate[1] ; a, b și c sînt constante care depind numai de natura lichidului.

În tabloul XXVIII—12 sînt date valorile constantelor a, b, c pentru cîteva lichide [2].

Exprimînd tensiunea de vapori prin ecuația (XXVIII, 5—13), substanțele organice prezintă cîteva regularități demne de reținut. Astfel, căldura de vaporizare, în kcal, a parafinelor și a alcoolilor normali poate fi calculată destul de exact cu ajutorul formulelor :

$$\lambda(C_n H_{2n+2}) = 1{,}1 + 1{,}7\ n, \qquad \text{(XXVIII, 5—14)}$$

$$\lambda(C_n H_{2n+1} OH) = 0{,}0 + 2{,}2\ n, \qquad \text{(XXVIII, 5—15)}$$

în care n reprezintă numărul atomilor de carbon din moleculă. Prin formule asemănătoare pot fi redate constantele b ale acestor lichide :

$$b(C_n H_{2n+2}) = 0{,}5 + 0{,}94\ n, \qquad \text{(XXVIII, 5—16)}$$

$$b(C_n H_{2n+1} OH) = 2{,}5 + 1{,}86\ n. \qquad \text{(XXVIII, 5—17)}$$

---

[1] Alte ecuații pentru tensiunile de vapori ale lichidelor : J. R. Partington, II, p. 265.
[2] E. A. Moelwyn — Hughes, op. cit., p. 679, 680. Acolo sînt date și bogate referințe bibliografice.

BCU IAȘI / CFR PALATUL UNIVERSITY LIBRARY

TABLOUL XXVIII—12

Constantele tensiunii de vapori ale cîtorva lichide:

$$\log p \text{ (mm)} = a - b \log T - \frac{c}{T}$$

Lichidul	a	b	c	λ cal/mol^{-1}
Heliu	2,106	—2,5	3,117	14,26
Argon	14,059	2,814	498	2 278
Litiu	12,0	1,2	9 030	41 350
Sodiu	11,435	1,178	5 772	26 420
Rubidiu	11,59	1,4	4 389	20 090
Cesiu	11,55	1,4	4 248	19 450
Zinc	12,0013	1,1265	6 670	30 530
Cadmiu	12,287	1,2572	5 819,4	26 624
Mercur	10,5504	0,8403	3 348,6	15 327
Plumb	12,10	1,05	10 900	49 890
Azot, N_2	13,0666	2,833	374	1 711
Oxigen, O_2	14,9186	3,334	498	3 378
Clor, Cl_2	15,988	3,017	1 414,8	6 472,7
Brom, Br_2	15,624	2,661	1 998,5	9 143
Iod, I_2	23,4935	5,092	3 222	47 750
Acid clorhidric	13,0967	2,400	923,7	4 228
Acid iodhidric	20,9895	4,714	1 636	7 490
Apă	24,0683	5,138	2 975,0	13 610,6
Hidrogen sulfurat	11,778	1,510	1 145	5 248
Amoniac	17,718	3,406	1 612,5	7 377,2
Sulf. de carbon	15,9206	2,90	1 844	8 444
Bromură de aluminiu	36,07	9,00	4 590	21 010
Clorură de stibiu	29,6561	6,9189	4 026,6	18 422
Clorură de zinc	15,579	3,277	2 416,7	11 050
Bromură de potasiu	15,3491	2,047	9 731	44 536
Metan	14,9640	3,283	598,4	2 739
Etan	16,1506	3,332	1 055,0	4 831,3
Propan	16,7654	3,371	1 366	6 250
n-Butan	19,877	4,376	1 729	7 912
n-Pentan	22,752	5,253	2 099	9 611
n-Hexan	25,281	6,013	2 465	11 289
Alcool metilic	22,43	4,634	2 661	12 180
n-Alcool butilic	40,21	10,35	4 100	18 750
n-Alcool pentilic	46,49	12,42	4 580	20 920
n-Alcool hexilic	51,00	13,80	5 068	23 170
Benzen	26,0753	6,203	2 610	11 940
Clorură de metil	22,0114	5,133	1 701	7 786
Bromură de metil	21,5324	4,875	1 865	8 538
Iodură de metil	22,9743	5,346	2 132	9 759
Cloroform	19,2979	3,9158	2 179,14	9 974
Tetraclorură de carbon	24,3085	5,669	2 452,56	11 220
Acid benzoic	30,172	6,720	4 714	21 567
Metilanilină	28,158	6,504	3 706,4	16 957
Dimetilanilină	15,1444	2,3234	2 828,5	12 941
Etilanilină	14,1910	1,9613	2 892,9	13 235
Dietilanilină	16,4008	2,6693	31 023	14 194

Aşa cum rezultă din tabloul XXVIII—12, b este cuprins între 1 şi 1,5 pentru lichidele cu molecule monoatomice (Li, Na, Rb, Cs, Zn, Cd, Pb) de unde rezultă că s se apropie de 3. La lichidele cu molecule biatomice (N_2, O_2, Cl_2, Br_2, HCl, KBr) s se menţine între 4 şi 5 pentru ca la lichide

cu molecule poliatomice (apă, cloroform, halogenuri de metil și alcool metilic) să se apropie de 6. De menționat de asemenea că la parafinele normale s este aproximativ egal cu $n + 2$, iar la monoalcooli normali este $2n + 4$, n fiind numărul atomilor de carbon din moleculă.

Dacă numărul termenilor pătratici $2s$ se apropie de 3, constanta b se anulează și ecuația (XXVIII, 5—13) ia forma simplă:

$$\log p = a - \frac{c}{T} \qquad \text{(XXVIII, 5—18)}$$

sau:

$$\log p = -\frac{\lambda}{2{,}303\,RT} + a. \qquad \text{(XVIII, 5—19)}$$

Pentru intervale mici de temperatură această ecuație își găsește o frecventă utilizare practică, constanta a putînd fi astfel ajustată ca ecuația să redea satisfăcător rezultatele experimentale.

Trecînd la logaritmii naturali și diferențiind ecuația (XXVIII, 5—19) în raport cu temperatura, rezultă:

$$\frac{\partial \ln p}{\partial T} = \frac{\lambda}{RT^2}. \qquad \text{(XXVIII, 5—20)}$$

Este *ecuația lui Clausius-Clapeyron* privind echilibrul dintre lichid și vaporii săi. Ca și în ecuațiile de mai sus, este presupus și în ecuația (XXVIII, 5—20) că volumul molar al lichidului este neglijabil comparativ cu volumul molar al gazului. Pentru a elibera ecuația de această premisă vom scrie (XXVIII, 5—20) sub forma:

$$\frac{\partial p}{\partial T} = \frac{\lambda}{RT^2} p$$

și vom înlocui presiunea p prin valoarea sa reală:

$$p = \frac{RT}{V - v},$$

V și v fiind respectiv volumul molar al vaporilor și al lichidului. Rezultă:

$$\frac{\partial p}{\partial T} = \frac{\lambda}{T(V - v)}. \qquad \text{(XXVIII, 5—21)}$$

Este expresia exactă a ecuației lui Clausius-Clapeyron privind echilibrul dintre un lichid și vaporii săi. Pentru cazul general, al echilibrului dintre două faze oarecare, ecuația va fi dedusă în termodinamica chimică. De

observat că ecuația lui Clausius-Clapeyron poate fi pusă, de asemenea, la baza studiului variației tensiunii de vapori cu temperatura, în locul teoriei dezvoltată mai sus. Această cale este adesea urmată în manualele de chimie fizică.

Pentru variația tensiunii de vapori a unui lichid cu temperatura, van der Waals a sugerat ecuația empirică:

$$\log \frac{p}{P_c} = k\left(1 - \frac{T_c}{T}\right), \qquad \text{(XXVIII, 5—22)}$$

în care P_c și T_c sînt variabilele critice corespunzătoare, iar k este o constantă universală, foarte apropiată de valoarea 3 pentru numeroase lichide. Deoarece pentru un lichid P_c și T_c sînt constante, ecuația (XXVIII, 5—22) se reduce ușor la (XXVIII, 5—18) și este supusă la aceeași limitare ca și aceasta din urmă.

La temperatura de fierbere T_b, tensiunea de vapori $p = 1$ at și ecuația lui van der Waals ia forma:

$$\log \frac{1}{P_c} = k\left(1 - \frac{T_c}{T_b}\right).$$

Rezolvînd în raport cu T_b/T_c se obține:

$$\frac{T_b}{T_c} = \frac{k}{k + \log P_c}.$$

Presiunea critică a celor mai multe lichide moleculare fiind cuprinsă între 50 și 100 atm, $\log P_c$ nu diferă mult de 2. Cum k este aproximativ egal cu 3, rezultă:

$$\frac{T_b}{T_c} \sim \frac{3}{5} = 0{,}6. \qquad \text{(XXVIII, 5—23)}$$

Această relație formează regula lui *Guldberg și Guy*. După cum reiese din tabloul XXVIII—13, regula se verifică satisfăcător[1].

TABLOUL XXVIII—13

Raportul $\frac{T_b}{T_c}$ pentru cîteva lichide

Substanța	T_b, °K	T_c, °K	$\frac{T_b}{T_c}$	Substanța	T_b, °K	T_c, °K	$\frac{T_b}{T_c}$
Hidrogen	20,4	33,2	0,61	n-Pentan	309	470	0,66
Azot	77,3	126,0	0,61	Benzen	353	562	0,63
Oxigen	90,1	154,3	0,58	Tetraclorură de carbon	350	556	0,63
Bioxid de carbon	194,6	304,2	0,64	Alcool etilic	351	516	0,68
Amoniac	239,7	405,5	0,59	Acid acetic	391	594	0,66
Apă	373,21	647	0,58	Iodobenzen	461	721	0,62

[1] S. Glasstone, op. cit., p. 456.

Fiind o fracțiune din temperatura critică, temperatura de fierbere poate fi privită ca temperatură corespondentă.

O altă relație meritorie pe care urmează să o prezentăm este regula lui Trouton. Pentru fundamentarea [1] sa, vom pleca de la ecuația (XXVIII, 5—20), pe care o vom scrie sub forma:

$$T\frac{dp}{dT}=\frac{\lambda}{RT}.$$

Înlocuind mărimile p și T din stînga egalității prin variabilele reduse corespunzătoare ($p = P_c P_r$, $T = T_c T_r$), rezultă:

$$\frac{T_r}{P_r}\frac{dP_r}{dT_r}=\frac{\lambda}{RT}. \qquad \text{(XXVIII, 5—24)}$$

Trecînd la logaritmii naturali și ținînd seamă de definiția variabilelor reduse, ecuația lui van der Waals (XXVIII, 5—22) devine:

$$\ln P_r = 2{,}303\, k\left(1-\frac{1}{T_r}\right).$$

Diferențiind-o în raport cu T_r, se obține:

$$\frac{1}{P_r}\frac{dP_r}{dT_r}=2{,}303\frac{k}{T_r^2} \qquad \text{(XXVIII, 5—25)}$$

Comparînd (XXVIII, 5—24) și (XXVIII, 5—25) rezultă:

$$\frac{\lambda}{RT}=2{,}303\frac{k}{T_r}$$

sau:

$$\frac{\lambda}{T}=6{,}909\frac{R}{T_r}.$$

La temperatura de fierbere T_r ia valoarea 0,6 (regula lui Guldberg-Guy), iar relația precedentă devine:

$$\frac{\lambda}{T_b}=11{,}51\ R\sim 23, \qquad \text{(XXVIII, 5—26)}$$

constanta R fiind egală cu 1,986 cal.mol^{-1}.grad^{-1}. Formula (XXVIII, 5—26) constituie expresia *regulii lui Trouton*, potrivit căreia între căldura

[1] Pentru alte demonstrații: K. Jellinek, op. cit., I, p. 887. J. O. Hirschfelder, C. F. Curtiss, R. Byron Bird, op. cit., p. 283.

BCU IAȘI CENTRALA WEBSTY LIBRARY

de vaporizare și temperatura de fierbere, la presiunea atmosferică, există un raport constant, același pentru toate lichidele, egal cu 23.

În tabloul XXVIII—14 sînt reproduse cîteva date pentru ilustrarea regulii lui Trouton [1]. Așa cum reiese din tablou, regula lui Trouton este o aproximație simplă, utilă în calcule orientative, ca și alte reguli similare.

TABLOUL XXVIII —14

Verificarea regulii lui Trouton la cîteva lichide

Substanța	λ, cal.mol^{-1}	T_b, °K	$\frac{\lambda}{T_b}$	Substanța	λ, cal.mol^{-1}	T_b, °K	$\frac{\lambda}{T_b}$
Hidrogen	216	20,4	10,6	Eter etilic	6 466	307	21,3
Azot	1 362	77,3	17,6	Apă	9 700	373	26,0
Oxigen	1 630	90,1	18,0	Alcool etilic	9 448	351	26,9
Oxid de carbon	1 414	81,6	17,3	Sodiu	23 300	1 155	20,2
Sulfură de carbon	6 490	319	20,4	Zinc	27 730	1 180	23,5
Metan	1 951	108	18,0	Mercur	14 200	630	22,6
Benzen	7 497	307	21,2	Clorură de potasiu	40 500	1 690	24,0

În încheiere să considerăm tensiunea de vapori în legătură cu o ecuație de stare, cum este ecuația de stare a lui van der Waals. Vom relua, în acest scop, ecuația (XXVIII, 2—4) și vom supune evaporării izoterme și reversibile 1 mol de lichid. Volumul molar al fluidului trece atunci de la V (volumul molar al lichidului) la v (volumul molar al vaporilor). Din ecuația (XXVIII, 2—4) rezultă:

$$\int_v^V \left(\frac{\partial E}{\partial v}\right)_T \mathrm{d}v = \int_v^V T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v \mathrm{d}v.$$

Integrala din stînga egalității reprezintă chiar căldura de vaporizare λ și în consecință:

$$\lambda = \int_v^V T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v \mathrm{d}v. \qquad \text{(XXVIII, 5—27)}$$

Dar din ecuația lui van der Waals aplicată la lichide:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}$$

se obține imediat coeficientul de creștere a presiunii:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v = \frac{R}{v-b}.$$

[1] Alte reguli privind punctul de fierbere al lichidelor: J. R. Partington, II, p. 283.

Astfel, ecuația (XXVIII, 5—27) devine:

$$\lambda = \int_v^V \frac{RT}{v-b}\,dv,$$

din care, prin integrare rezultă:

$$\lambda = RT \ln \frac{V-b}{v-b} \qquad \text{(XXVIII, 5—28)}$$

sau:

$$\frac{V-b}{v-b} = e^{\frac{\lambda}{RT}}. \qquad \text{(XXVIII, 5—29)}$$

Ținînd seamă de (XXVIII, 2—1) putem scrie succesiv:

$$P_t = \frac{RT}{v-b}, \quad p = \frac{RT}{V-b},$$

P_t fiind presiunea termică din lichid, iar p tensiunea de vapori a lichidului. Din (XXVIII, 5—29) rezultă imediat:

$$p = P_t\, e^{-\frac{\lambda}{RT}}. \qquad \text{(XXVIII, 5—30)}$$

Această ecuație, utilă pentru studiul proprietăților soluțiilor diluate, se verifică mulțumitor experimental, așa cum reiese din tabloul XXVIII—15, care se referă la tensiunea de vapori a mercurului[1].

TABLOUL XXVIII—15

Tensiunea de vapori a mercurului la diferite temperaturi

T, °C	v cm³·mol⁻¹	b cm³·mol⁻¹	$v-b$ cm³·mol⁻¹	$P_t = \frac{RT}{v-b}$ mm Hg	λ cal. mol⁻¹	p, mm Hg	
						calc.	exper.
0	14,70	14,06	0,64	$2{,}66 \cdot 10^8$	14 224	$1{,}1 \cdot 10^{-4}$	$2{,}0 \cdot 10^{-4}$
50	14,84	14,08	0,76	2,65 „	14 026	$0{,}84 \cdot 10^{-2}$	$1{,}3 \cdot 10^{-3}$
100	14,98	14,10	0,88	2,64 „	13 336	$2{,}1 \cdot 10^{-1}$	$2{,}9 \cdot 10^{-1}$
200	15,26	14,14	1,12	2,60 „	13 444	16,0	18,3
300	15,52	14,20	1,32	2,71 „	13 062	281	250

Valorile covolumului b au fost determinate de Traube[2], iar ale căldurilor de vaporizare de Knudsen[3]. În penultima coloană sînt date tensiunile de vapori calculate cu ajutorul ecuației (XXVIII, 5—30), iar în ultima, valorile determinate experimental.

[1] K. Jellinek, op. cit., I, p. 882.
[2] J. Traube, *Ann. Phys.*, (4) 5, 548 (1901); 8, 285 (1902).
[3] M. Knudsen, *Ann. Phys.*, (4) 29, 179 (1909).

Capitolul XXIX

TEORIA STATISTICĂ A LICHIDELOR ÎN ECHILIBRU

În capitolul XII au fost deduse principalele funcţii statistice de distribuţie pentru sistemele în echilibru. Acest capitol are ca obiect testarea ecuaţiilor de echilibru la lichide simple, formate dintr-un singur component chimic. Pentru simplificare, vom considera numai sisteme formate din particule cu simetrie sferică. Testarea ecuaţiilor teoretice poate fi orientată în două direcţii, după forma potenţialului de interacţie dintre particule.

Într-o primă direcţie, vor fi considerate ecuaţiile teoretice pentru potenţiale de interacţie idealizate şi vor fi comparate între ele valorile mărimilor calculate cu ajutorul acestor ecuaţii, eventual cu cele deduse din expresii exacte. În felul acesta vor putea fi apreciate din punct de vedere fizic, particularităţile şi coerenţa ecuaţiilor precum şi importanţa formei potenţialului de interacţie.

În a doua orientare, valorile calculate cu ajutorul ecuaţiilor teoretice sînt comparate cu datele experimentale. Pentru ca aceste calcule să aibă semnificare fizică, trebuie să se bazeze pe potenţiale de interacţie cît mai apropiate de realitate. Asemenea calcule pot fi efectuate numai pentru cele mai simple lichide.

Abordarea statistică a echilibrului lichidelor se bazează pe ecuaţia lor de stare exprimată cu ajutorul funcţiei de distribuţie a perechilor $\rho^{(2)}(r_{12}) = n^{(2)}(r_{12})$ sau funcţiei radiale de distribuţie $g^{(2)}(r_{12})$, ambele definite în capitolul XII. Capitolul de faţă începe cu deducerea acestei ecuaţii.

1. ECUAŢIA DE STARE ŞI FUNCŢIA DE DISTRIBUŢIE A PERECHILOR

Pentru deducerea ecuaţiei de stare ne vom folosi de teorema virialului, la a cărei expresie (XVII, 1—8) se mai adaugă virialul forţelor externe dat de (XVII, 2—1). Pentru un mol de fluid se poate deci scrie:

$$\overline{E}_c = \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N}\left(\overline{r_i \frac{\partial}{\partial r_i}\Phi(r)}\right) + \frac{3}{2}PV.$$

Energia cinetică medie $\overline{E}_c$ fiind:

$$\overline{E}_c = \sum_{i=1}^{N}\frac{\overline{p_i^2}}{2m},$$

expresia teoremei virialului devine:

$$\sum_{i=1}^{N}\frac{\overline{p_i^2}}{2m} = \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N}\left(\overline{r_i \frac{\partial}{\partial r_i}\Phi(r)}\right) + \frac{3}{2}PV,$$

unde, pentru simplificarea notației s-a introdus $\Phi(r)$ în loc de $\Phi(r_1, r_2, \ldots r_N)$. Rezolvind în raport cu PV, rezultă:

$$PV = \frac{2}{3}\sum_{i=1}^{N}\frac{\overline{p_i^2}}{2m} - \frac{1}{3}\sum_{i=1}^{N}\left(\overline{r_i\frac{\partial}{\partial r_i}\Phi(r)}\right). \qquad \text{(XXIX, 1—1)}$$

Cantitățile barate reprezintă medii temporare. Așa cum s-a arătat însă în § X,1, acestea pot fi înlocuite prin medii de ansamblu. Utilizînd funcția de distribuție (X, 3—4) care corespunde ansamblului canonic și lăsînd la o parte degenerările g_l se obține expresia:

$$PV = \frac{1}{N!\,h^{3N}\,Z_N}\iint e^{-\frac{H(r,p)}{kT}}\left[\frac{2}{3}\sum_{i=1}^{N}\frac{p_i^2}{2m} - \frac{1}{3}\sum_{i=1}^{N}\left(r_i\frac{\partial}{\partial r_i}\Phi(r)\right)\right]dr\,dp, \qquad \text{(XXIX, 1—2)}$$

în care Z_N este funcția de partiție, dată de relația (X, 3—8) iar H este hamiltonianul:

$$H = \sum_{i=1}^{N}\frac{p_i^2}{2m} + \Phi(r),$$

$\Phi(r)$ fiind potențialul de interacție. Integrînd în raport cu momentele rezultă:

$$PV = NkT - \frac{1}{3(N-1)!\,\lambda^{3N}\,Z_N}\int e^{-\frac{\Phi(r)}{kT}}\sum_{i=1}^{N}\left(r_i\frac{\partial\,\Phi(r)}{\partial r_i}\right)dr,$$

$$\lambda = \left(\frac{h^2}{2\pi\,mkT}\right)^{1/2}. \qquad \text{(XXIX, 1—3)}$$

Dacă nu există forțe intermoleculare, $\Phi(r) = 0$ și integrala din dreapta egalității este nulă: regăsim atunci legea gazelor perfecte $PV = N\,kT$.

Pentru gaze reale și lichide expresia precedentă se simplifică dacă energia sistemului este egală cu suma energiilor potențiale a perechilor de molecule:

$$\Phi(r) = \sum_{i,j}\varphi(r_{ij}). \qquad \text{(XXIX, 1—4)}$$

Atunci, ecuația de stare devine:

$$PV = NkT - \frac{1}{6}\iint\rho^{(2)}(r_1, r_2)\,r_{12}\frac{d\varphi(r_{12})}{dr_{12}}r^3\cdot dr_1\,dr_2 =$$

$$= N\,kT - \frac{2\pi N(N-1)}{3V}\int g(r)\frac{d\varphi}{dr}r^3dr. \qquad \text{(XXIX, 1—5)}$$

$\rho^{(2)}(r_1, r_2)$ și $g(r_{12})$ sînt mărimi definite în § XII, 1:

$$\rho^{(2)}(r_1, r_2) = \frac{1}{(N-2)!\,Q_N}\int e^{-\frac{\Phi(r)}{kT}}\,dr_3\ldots dr_N = \frac{N(N-1)}{V^2}g(r_{12}). \qquad \text{(XXIX, 1—6)}$$

Q_N este integrala de configurație.

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Deducerea ecuațiilor precedente implică valabilitatea următoarelor premise: 1) forțele intermoleculare se exercită între perechi de molecule și forța din fiecare pereche este independentă de prezența altor molecule; 2) potențialul de interacție $\varphi(r)$ nu depinde de unghiuri; 3) sistemul urmează legile mecanicii clasice.

Funcția de distribuție $\rho^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ este definită prin relația (XII,1—20) în care $n = 2$:

$$\rho^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \rho^2 g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \rho^2 g(r_{12}) = \frac{1}{(N-2)!\, Q_N} \int e^{-\frac{\Phi(r)}{kT}} d\mathbf{r}_3 \ldots d\mathbf{r}_N. \quad \text{(XXIX, 1—7)}$$

ρ reprezintă numărul de molecule n din unitatea de volum. Cantitatea:

$$\rho g^{(2)}(\mathbf{r}_1 \cdot \mathbf{r}_2) = \rho g^{(2)}(r)\, 4\pi r^2 dr \quad \text{(XXIX, 1—8)}$$

este egală cu numărul de molecule care se află în domeniul cuprins între r și $r + dr$. Pentru densități mici (gaze):

$$g^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{\rho^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{\rho^2} = e^{-\frac{\varphi(r_{12})}{kT}}. \quad \text{(XXIX, 1—9)}$$

Pentru fluide mai dense, funcția $g^{(2)}(r_{12})$ poate fi dezvoltată într-o serie de puteri:

$$g^{(2)}(r_{12}) = \sum_{k=1}^{\infty} c_k (r_{12})^{k+1}. \quad \text{(XXIX, 1—10)}$$

Admițind aditivitatea forțelor intermoleculare, această expresie devine:

$$g(r_{12}) = e^{-\frac{\varphi(r_{12})}{kT}} \left[1 + \rho \int (e^{-\frac{\varphi(r_{13})}{kT}} - 1)(e^{-\frac{\varphi(r_{23})}{kT}} - 1)\, d\mathbf{r}_3 + 0(\rho^2) \right]. \quad \text{(XXIX, 1—11)}$$

Termenul din paranteză, proporțional cu ρ, are legătură cu al treilea coeficient virial.

Funcția de corelație a fost calculată pentru potențialul de interacție Lennard-Jones (6—12).

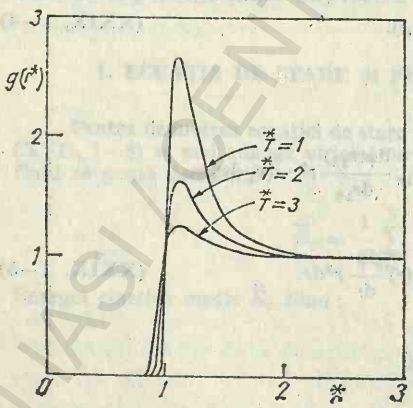


Fig. XXIX—1.—Funcția de distribuție pentru perechi, în prima aproximație.

În figura XXIX—1 sînt date valorile $g(r^*) = \frac{\rho^{(2)}}{\rho^2}$ la cîteva temperaturi reduse [1], pentru densități mici. Funcția prezintă un singur maxim care oglindește faptul că există cea mai mare probabilitate ca o pereche de molecule să se găsească la o distanță $r = 2^{1/6}\,\sigma$ la care energia potențială este minimă. Coborîrea valorii maxime cu temperatura este datorată dezordinii moleculare care se accentuează odată cu creșterea agitației termice.

Figura XXIX—2 reprezintă variația funcției $g(r)$ cu temperatura redusă, la densitate constantă, calculată [1] în aproximație superioară, utilizînd ecuația (XXIX, 1—11). Curbele prezintă două maxime: în jurul fiecărei molecule există două straturi în care se găsesc, cu mare probabilitate, alte molecule. Apare astfel o ordine locală în structura fluidului. La aproximații superioare ale funcției $g(r)$, de ordinul trei, patru... apar pe curbe trei, patru ... maxime: odată cu creșterea densității,

[1] J. DE BOER, *Raports on Progress in Physics*, 12, 355 (1949).

se dezvoltă „ordinea locală" și curbele obținute devin tot mai asemănătoare curbei din figura G — 2 („Generalități"). Curbele funcției de distribuție radială obținute cu ajutorul razelor X au aceeași comportare ca și funcția $g(r)$ care poate fi dedusă din aceste curbe.

Valabilitatea ecuației (XXIX, 1—5) a fost testată pentru fluide dense formate din sfere rigide, caracterizate prin condițiile (XVI, 5—1). Introducînd aceste condiții în (XXIX, 1—5) se obține ecuația de stare:

$$\frac{PV}{NkT} = 1 + \frac{2\pi N\sigma^3}{3V} g^{(2)}(\sigma) = 1 + b_0\, g^{(2)}(\sigma)\, \frac{1}{V}, \qquad \text{(XXIX, 1—12)}$$

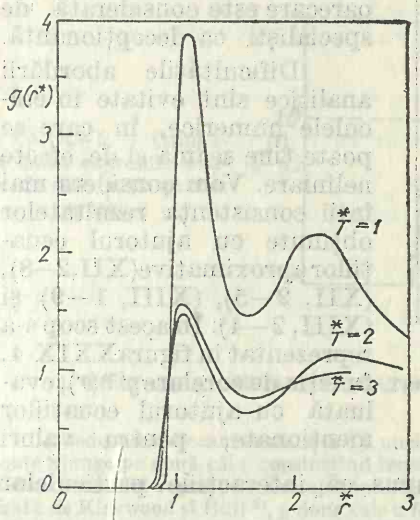


Fig. XXIX—2. — Funcția de distribuție pentru perechi, în a doua aproximație.

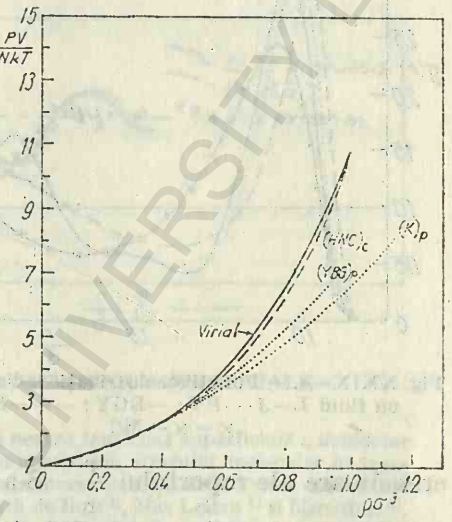


Fig. XXIX—3. — Ecuații de stare, în funcție de densitate, pentru fluide formate din molecule sferice rigide

în care $g^{(2)}(\sigma)$ este funcția de corelație pentru $r = \sigma$. Din cauza naturii potențialului de interacție, $g^{(2)}(\sigma)$ nu depinde de temperatură (la densitate constantă). Din ecuația (XVIII, 3—2) rezultă că valabilitatea ecuației virialului implică $g^{(2)}(\sigma) = 1$. Figura XXIX—3 permite o comparație între valorile factorului de compresibilitate care rezultă din teoria virialului și cele deduse [1] pentru $g^{(2)}(\sigma)$ calculat din aproximația superpozițiilor. La densități mari cele două curbe sînt foarte apropiate: la lichidele formate din molecule asimilabile cu sfere rigide $g^{(2)}(\sigma)$ nu diferă sensibil de unitate.

2. APLICAREA ECUAȚIILOR PRIVIND DISTRIBUȚIA DE ECHILIBRU A PERECHILOR DE MOLECULE

Pentru descrierea corectă a lichidelor în echilibru trebuie aplicate ecuații generale, valabile pentru orice densitate a fluidului. O parte din aceste ecuații au fost redate succint în capitolele XII și XIII. Pentru aprecierea valabilității lor, soluțiile lor analitice ar fi de cea mai mare utilitate. Asemenea soluții sînt însă greu accesibile chiar și pentru lichide formate din molecule cu simetrie sferică.

[1] B. J. Alder, *Phys. Rev. Latt.*, 8, 462 (1964).

O metodă de abordare a soluțiilor analitice constă în liniarizarea ecuațiilor. Acest procedeu a fost aplicat de Green[1] asupra ecuației B G Y (XII, 2—8). Sînt însă greu de prevăzut consecințele pierderii neliniarității pentru semnificarea fizică a rezultatelor.

Tot în aproximația liniarizării, Kirkwood și Boggs[2] au căutat o soluție analitică pentru ecuația (XII, 2—9). Nu vom prezenta desfășurarea calculelor în metoda liniarizării, mai ales fiindcă abordarea analitică a ecuațiilor privind distribuția perechilor pentru densități oarecare este considerată de specialiști ca decepționantă.

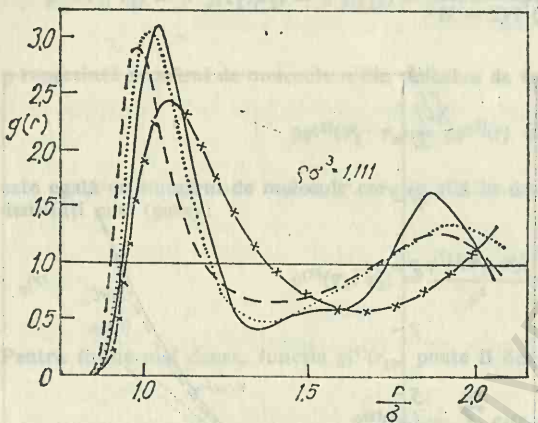


Fig. XXIX—4. — Funcții de distribuție radială pentru un fluid L—J···PY; —BGY; — — —HCN; ×—×— MC

Dificultățile abordării analitice sînt evitate în calculele numerice, în care se poate ține seama și de efecte neliniare. Vom considera mai întîi consistența rezultatelor obținute cu ajutorul ecuațiilor aproximative (XII,2—8), (XII, 2—5), (XIII, 1—9) și (XIII, 2—4). În acest scop s-a reprezentat în figura XXIX-4, funcția de corelare $g^{(2)}(r)$, evaluată cu ajutorul ecuațiilor menționate, pentru valori crescătoare ale raportului $\frac{r}{\sigma}$. S-a presupus că interacțiile particulelor din fluid urmează ecuația lui Lennard-Jones (6—12). Deși toate curbele au aceeași formă, discrepanțele cantitative sînt apreciabile. În domeniul densităților mari, concordanța cantitativă e mai bună.

Diferența în valorile funcției $g^{(2)}(r)$ duce la diferențe în prezicerea mărimilor termodinamice, așa cum rezultă din tabloul XXIX—1 în care sînt date valorile factorului de compresibilitate în funcție de densitate, calculate cu ajutorul ecuațiilor PY, HCN și BGY. Valorile din coloana a doua au fost obținute cu ajutorul mașinii de calcul (MC), după procedeul Monte Carlo.

TABLOUL XXIX—1

Comparație între factorii de compresibilitate calculați cu ajutorul diferitelor ecuații

$\rho\sigma^3$	$\frac{PV}{NkT}$			
	MC	PY	HCN	BGY
0,400	1,2—1,5	1,24	1,28	1,26
0,833	4,01	4,01	5,11	2,3
1,000	7,00	6,8	9,1	3,1
1,111	7,8	9,2	13,2	3,8

Primele calcule numerice ale funcției $g^{(2)}(r)$ au fost efectuate de Kirkwood și colaboratorii săi[3]. Pentru interacțiile particulelor este adop-

[1] H. S. Green, „The molecular Theory of Fluids", Amsterdam, 1952, p. 75.
[2] J. G. Kirkwood, E. M. Boggs, *J. Chem. Phys.*, **10**, 394 (1942).
[3] J. G. Kirkwood, E. K. Maun, B. J. Alder, *J. Chem. Phys.*, **18**, 1040 (1950). J. G. Kirkwood, V. A. Lewinson, B. J. Alder, *J. Chem. Phys.*, **20**, 929 (1952). R.W. Zwanzig, J. G. Kirkwood, N. F. Stripp, J. Oppenheim, *J. Chem. Phys.*, **21**, 1269 (1953).

tat potențialul Lennard-Jones (6—12). Figura XXIX—5 permite compararea între curbele calculate cu ajutorul ecuației lui Kirkwood și BGY și datele experimentale obținute pentru argon, la 89 °K. Concordanța dintre datele experimentale și valorile teoretice calculate după cele două ecuații este foarte bună.

În ultimul deceniu s-au realizat progrese importante în dezvoltarea și îmbunătățirea ecuațiilor de distribuție în lichide. Analiza lor depășește însă cadrul acestei „Introduceri" [1].

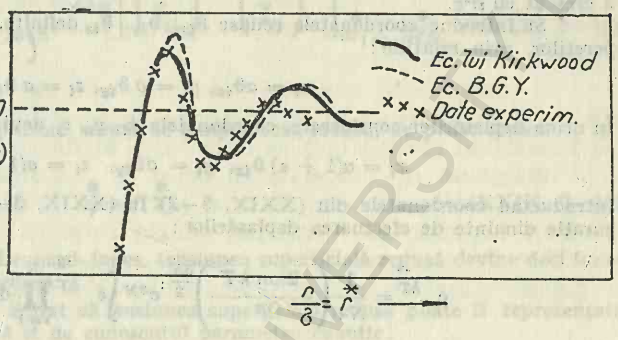


Fig. XXIX—5. — Comparație între expresiile analitice de distribuție pentru perechi.

3. TRATAREA MECANICO-STATISTICĂ A TENSIUNII SUPERFICIALE

La deducerea mecanico-statistică a unei expresii pentru tensiunea superficială a lichidelor se poate ajunge pe două căi: considerînd tensiunile din apropierea stratului molecular de tranziție dintre lichid și vaporii săi sau aplicînd direct metoda mecanico-statistică. Prima cale a fost utilizată de Kirkwood și Buff [2], a doua cale a fost urmată de Buff [3], Mac Lellan [4] și Harasima [5]. Vom prezenta pe scurt metoda de calcul elaborată de acest din urmă cercetător.

Să considerăm un lichid format din N molecule, conținut într-un vas cubic de latură a. Paralel cu unul din pereți (în planul x,y) este subîntins un film de lichid; restul vasului, deasupra și dedesubtul filmului, conține vapori ai lichidului. Se presupune că grosimea filmului este de ordin macroscopic de mărime dar redusă comparativ cu a. În interiorul său, nu prea aproape însă de interfață, filmul are aceleași proprietăți ca și masa de lichid. Energia liberă medie $\bar{A}$ a întregului sistem este dată de ecuația (X, 3—17), din care rezultă:

$$e^{-\frac{\bar{A}}{kT}} = \frac{1}{N!}\iint e^{-\frac{H(r,p)}{kT}} dr_1 \dots dr_N \, dp_1 \dots dp_N.$$

Integrînd în raport cu momentele rezultă:

$$e^{-\frac{\bar{A}}{kT}} = \frac{1}{N!}\left(\frac{2\pi m kT}{h^2}\right)^{\frac{3N}{2}} \int e^{-\frac{\Phi(r)}{kT}} dr_1 \dots dr_N, \qquad \text{(XXIX, 3—1)}$$

---

[1] Pentru noile contribuții: J. P. Hansen, I. R. Mc Donald, „Theory of Simple Liquids", London-New York — San Francisco, 1976.

[2] J. G. Kirkwood, F. P. Buff, *J. Chem. Phys.*, 17, 338 (1949). H. Eyring, D. Henderson, B. J. Stover, E. M. Eyring, „Statistical Mechanics and Dynamics", New York—London—Sydney, 1964, p. 430.

[3] F. P. Buff, *Z. Elektrochem.*, 56, 311 (1952).

[4] A. G. Mac Lellan, *Proc. Roy. Soc.* (*London*), A. 213, 274 (1952).

[5] A. Harasima, *J. Phys. Soc. Japan*, 8, 343 (1953); „Advances in Chemical Physics", I. Edit. de I. Prigogine, New York—London, 1958, p. 203. Capitolul întocmit de A. Harasima.

unde energia potențială $\Phi(r)$ a sistemului este presupusă de forma:

$$\Phi(r) = \sum_{i>j} \varphi(r_{ij}).$$

Să presupunem acum că peretele perpendicular pe axa x este deplasat spre exterior pe distanța $a\varepsilon$ și simultan, peretele perpendicular pe axa z este deplasat spre interiorul vasului cu aceeași lungime $a\varepsilon$, ambele deplasări fiind efectuate izoterm. Neglijînd ecuațiile care conțin ε^2 în factor, volumul sistemului și aria interfeței dintre vapori și pereții vasului nu s-au schimbat în urma operațiilor amintite, dar aria fiecăreia din interfețele dintre lichid și vapori a crescut cu $a^2\varepsilon$.

Se introduc coordonatele reduse ϑ_{ix}, ϑ_{iy}, ϑ_{iz} definite, înainte de a efectua deplasările pereților, prin relațiile:

$$x_i = a\vartheta_{ix},\ y_i = a\,\vartheta_{iy},\ z_i = a\,\vartheta_{iz}. \qquad \text{(XXIX, 3—2)}$$

În urma deplasărilor considerate, coordonatele x_i, y_i, z_i devin:

$$x_i = a(1+\varepsilon)\,\vartheta_{ix},\ y_i = a\vartheta_{iy},\ z_i = a(1-\varepsilon)\,\vartheta_{iz}. \qquad \text{(XXIX, 3—3)}$$

Introducînd coordonatele din (XXIX, 3—2) în (XXIX, 3—1) se obține integrala de configurație dinainte de efectuarea deplasărilor:

$$e^{-\frac{\overline{A}}{kT}} = \frac{1}{N!}\left(\frac{2\pi m\,kT}{h^2}\right)^{\frac{3N}{2}} a^{3N}\int e^{-\frac{\Phi}{kT}} \prod_{i=1}^{N} d\vartheta_{ix}\,d\vartheta_{iy}\,d\vartheta_{iz}. \qquad \text{(XXIX, 3—4)}$$

După deplasările pereților vasului, această expresie poate fi scrisă sub forma:

$$e^{-\frac{\overline{A}'}{kT}} = \frac{1}{N!}\left(\frac{2\pi\,m\,kT}{h^2}\right)^{\frac{3N}{2}} a^{3N}\int e^{-\frac{\Phi'}{kT}} \prod_{i=1}^{N} d\vartheta_{ix}\,d\vartheta_{iy}\,d\vartheta_{iz}, \qquad \text{(XXIX, 3—5)}$$

În ambele cazuri, integrarea în raport cu ϑ_{ix}, ϑ_{iy}, ϑ_{iz} urmează să se efectueze de la 0 la 1. Valorile energiilor potențiale Φ și Φ', pentru aceleași valori ale coordonatelor reduse ϑ_{ix}, ϑ_{iy}, ϑ_{iz} sînt, evident, diferite. Dezvoltînd funcția $\Phi' = \Phi(x_i + h,\ z_i + k)$ în serie Taylor și reținînd numai termenii în h și k din dezvoltare, deoarece ε are valoare mică, rezultă:

$$\Phi' = \Phi + \varepsilon \sum_{i>j} \frac{x_{ij}^2 - z_{ij}^2}{r_{ij}} \frac{\partial\varphi(r_{ij})}{\partial r_{ij}}. \qquad \text{(XXIX, 3—6)}$$

Din ultimele trei ecuații, prin calcule peste care trecem, se obține expresia tensiunii superficiale în funcție de potențialul de interacție și de funcția de distribuție a perechilor $\rho^{(2)}(z_1, r_{12})$:

$$\gamma = \frac{\overline{A}' - \overline{A}}{2a^2\varepsilon} = -\frac{1}{2}\iiint \frac{d\varphi(r_{12})}{dr_{12}} \frac{x_i^2 - y_i^2}{r_{12}} \rho^{(2)}(z_1,\ r_{12})\,dz_1\,dr_{12}. \qquad \text{(XXIX, 3—7)}$$

Altă expresie a tensiunii superficiale se obține aplicînd principiul stărilor corespondente. În acest scop vom forma din (XXIX,3—1) expresia energiei libere $\overline{A}$; citul diferențial $\frac{\partial \overline{A}}{\partial S}$ (S este aria interfeței lichid-vapori) reprezintă tensiunea superficială:

$$\gamma = -kT\frac{\partial}{\partial S}\ln\int e^{-\frac{\Sigma\varphi(r_{ij})}{kT}} dr_1 \ldots dr_N \qquad \text{(XXIX, 3—8)}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Se presupune că potențialul de interacție este de forma Lennard-Jones (6—12). Introducînd variabilele reduse:

$$\overset{*}{T} = \frac{kT}{\varepsilon}, \quad \overset{*}{S} = \frac{S}{\sigma^2}, \quad \overset{*}{r}_{ij} = \frac{r_{ij}}{\sigma}, \quad \overset{*}{r}_i = \frac{r_i}{\sigma}, \quad \overset{*}{\gamma} = \frac{\gamma\sigma^2}{\varepsilon}, \qquad \text{(XXIX, 3—9)}$$

se obține ecuația tensiunii superficiale reduse:

$$\overset{*}{\gamma} = -\overset{*}{T}\frac{\partial}{\partial \overset{*}{S}} \ln \int e^{-\sum_{\overset{*}{T}}^{4}\left[\left(\frac{1}{\overset{*}{r}_{ij}}\right)^{12} - \left(\frac{1}{\overset{*}{r}_{ij}}\right)^{6}\right]} d\overset{*}{r}_1 \ldots d\overset{*}{r}_N. \qquad \text{(XXIX, 3—10)}$$

Expresia din dreapta ecuației depinzînd numai de temperatura redusă, se poate scrie:

$$\overset{*}{\gamma} = f(\overset{*}{T}). \qquad \text{(XXIX, 3—11)}$$

Pentru potențialul de interacție Lennard-Jones, tensiunea superficială redusă devine deci funcție universală de temperatura redusă.

De Boer și Lunbeck[1] au arătat că tensiunea superficială redusă poate fi reprezentată ca funcție de temperatura redusă și de cunoscutul parametru cuantic:

$$\overset{*}{\Lambda} = \frac{h}{(m\varepsilon\sigma^2)^{1/2}} \qquad \text{(XXIX, 3—12)}$$

Energia superficială redusă $\overset{*}{U} = U\frac{\sigma^2}{\varepsilon}$ ascultă de aceeași lege. În figura XXIX—6 sînt reprezentate valorile energiei $\overset{*}{U}$ în funcție de $\overset{*}{\Lambda}$. Așa cum era de așteptat, efectele cuantice sînt remarcabile la heliu și hidrogen și chiar la neonul lichid.

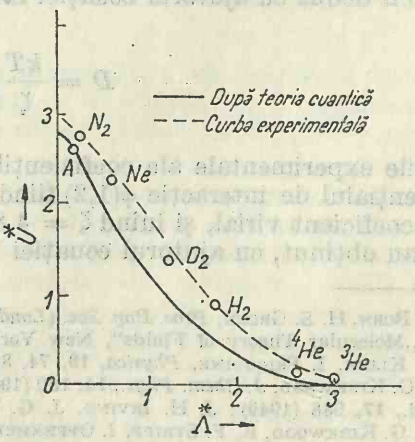


Fig. XXIX. — 6 — $\overset{*}{U}$ în funcție de $\overset{*}{\Lambda}$.

[1] J. de Boer, R. J. Lunbeck, *Physica*, **14**, 520 (1948).

4. MECANICA STATISTICĂ A FENOMENELOR DE TRANSPORT ÎN LICHIDE

În ultimul deceniu au fost prezentate mai multe teorii moleculare privind procesele de transport în lichide. Unele vor fi reluate în cadrul prezentării modelelor rețelare ale lichidelor. Born și Green[1] au utilizat aproximația superpozițiilor pentru a obține o ecuație integrală pentru funcția de distribuție radială. Din soluțiile acestei ecuații au fost deduse expresii ale coeficienților de transport pentru gaze dense și lichide. Klein și Prigogine [2] au arătat însă că aproximația superpozițiilor este valabilă numai pentru sisteme în echilibru și nu poate fi utilizată pentru a descrie procese de transport.

O abordare fructuoasă a fenomenelor de transport din lichide este datorată lui Kirkwood și colaboratorilor săi [3]. Ideea centrală a teoriei lui Kirkwood constă în a asimila forța medie exercitată asupra unui grup de h molecule de către restul celor $N - h$ molecule cu forța medie de frecare ce acționează asupra unei particule de dimensiuni coloidale supusă mișcării browniene. Extinzînd teoria mișcării browniene a particulelor coloidale la procesele de transport, au putut fi calculați coeficienții de transport[4]. Astfel, pentru viscozitatea de forfecare se obține expresia:

$$\eta = \frac{n^{(1)} m kT}{2\zeta} + \frac{\pi\zeta}{15\, kT} n^{(1)2} \int_0^\infty r^3 \frac{\mathrm{d}\varphi(1,2)}{\mathrm{d}r} g^{(2)}(r)\, \psi_2(r)\, \mathrm{d}r, \qquad \text{(XXIX, 4—1)}$$

în care ζ reprezintă așa-numitul coeficient de fricțiune (de ordinul de mărime $10^{-10}\ \mathrm{g \cdot s^{-1}}$), $n^{(1)}$ este numărul de molecule singulare pe unitatea de volum, ψ_2 este o funcție de perturbație, calculată și tabelată în lucrările originale. Celelalte mărimi au semnificările cunoscute. Primul termen provine din transportul de moment al mișcării de masă și poate fi neglijat comparativ cu termenul al doilea. Integrala din (XXIX, 4—1) a fost efectuată numeric. Coeficientul de fricțiune poate fi evaluat prin calcul dar poate fi dedus cu ajutorul ecuației lui Einstein:

$$D = \frac{kT}{\zeta}, \qquad \text{(XXIX, 4—2)}$$

din valorile experimentale ale coeficienților de autodifuzie D.

Potențialul de interacție $\varphi(1,2)$ fiind bine cunoscut pentru argon, din al doilea coeficient virial, și luînd $\zeta = 4{,}84 \cdot 10^{-10}\ \mathrm{g \cdot s^{-1}}$, Kirkwood, Buff și Green au obținut, cu ajutorul ecuației (XXIX, 4—1), pentru coeficien-

---

[1] M. Born, H. S. Green, *Proc. Roy. Soc.* (*London*), A **188**, 10 (1946); A. **190**, 445 (1947); S. Green, „Molecular Theory of Fluids", New York—London, 1952.

[2] G. Klein, I. Prigogine, *Physica*, **19**, 74, 89 (1953).

[3] J. G. Kirkwood, *J. Chem. Phys.*, **14**, 180 (1946); J. G. Kirkwood, F. P. Buff, H. S. Green, Ibid., **17**, 988 (1949); J. H. Irving, J. G. Kirkwood, ibid., **18**, 817 (1950); R. W. Zwanzig, J. G. Kirkwood, K. F. Stripp, I. Oppenheim, ibid., **21**, 2050 (1953); R. W. Zwanzig, J. G. Kirkwood, I. Oppenheim, B. J. Alder, ibid., **22**, 283 (1953).

[4] Pentru desfășurarea calculelor: „Advances in Chem. Phys"., I, Ed. de I. Prigogine. Capitolul întocmit de F. C. Collins și H. Raffel, p. 135.

tul de viscozitate η al argonului lichid, la temperatura sa de fierbere, valoarea $1{,}27 \cdot 10^{-3}$ poise. Concordanța cu valoarea experimentală de $2{,}39 \cdot 10^{-3}$ poise se reduce la ordinul de mărime. Recalculări ulterioare nu au dus la îmbunătățirea concordanței.

Coeficientul de conductibilitate termică χ a fost dedus din teoria mișcării browniene de Irving și Kirkwood. Expresia sa este încă mai complicată:

$$\chi = \frac{k^2 T}{2\zeta} n^{(1)} - \frac{kT^2}{6\zeta} \frac{\partial n^{(1)}}{\partial T} +$$

$$+ \frac{\pi k T}{3\zeta} n^{(1)2} \int_0^\infty r^3 \left(r \frac{\mathrm{d}\varphi(1,2)}{\mathrm{d}r} - \varphi(1,2) \right) g_0^{(2)}(r) \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r} \left[\frac{\partial}{\partial T} \ln g_0^{(2)}(r) \right] \mathrm{d}r + \qquad \text{(XXIX, 4–3)}$$

$$+ \frac{\pi k T}{\zeta} n^{(1)2} \left[\frac{\partial}{\partial T} \int_0^\infty \left(r^2 \varphi(1,2) - r^3 \frac{\mathrm{d}\varphi(1,2)}{\mathrm{d}r} \right) g_0^{(2)}(r) \right] \mathrm{d}r.$$

Primii doi termeni provin din transportul de energie cinetică, datorat mișcării moleculare printr-o suprafață arbitrară $\mathrm{d}S$ mobilă, cu viteza locală de masă, sînt obișnuit neglijabili. Ceilalți doi termeni reprezintă contribuția energiei moleculare de interacție.

Tot pentru argonul lichid, la temperatura sa de fierbere, Zwanzig, Kirkwood, Oppenheim și Alder au calculat $\chi = 4{,}1 \cdot 10^{-4}$ cal·g·s·°K în concordanță acceptabilă cu valoarea experimentală de $2{,}9 \cdot 10^{-4}$.

Din cauza dificultăților matematice, nici una din metodele de abordare a fenomenelor de transport din lichide nu au putut fi duse pînă la capăt. Deși s-au făcut progrese în ultimul timp[1], mai sînt necesare încă importante contribuții pentru a se ajunge la o teorie cuprinzătoare.

[1] Pentru contribuții noi: J. P. Hansen, I. R. Mc Donald, op. cit., p. 247.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

LICHIDELE CA SOLIDE (cristale) DISTORSIONATE

Stări de echilibru

În capitolele următoare lichidele vor fi considerate dintr-un nou punct de vedere: ca solide alterate. Această concepție s-a dovedit tot atît de fructuoasă pentru cunoașterea stării lichide ca și principiul continuității dintre starea gazoasă și starea lichidă care a stat la baza considerațiilor din capitolele precedente.

Pentru noua abordare a stării lichide ne vom folosi de metoda funcțiilor de partiție. Ca și în teoria moleculară a gazelor reale, de o importanță deosebită pentru teoria lichidelor se bucură *integrala de configurație* dată de expresia (X, 3—10):

$$Q_N = \frac{1}{N!}\int e^{-\frac{\Phi(r)}{kT}} dr_1 \ldots dr_N,$$

în care toate mărimile au semnificări cunoscute. Variabila r a fost aici îngroșată pentru a-i pune în evidență caracterul său vectorial.

Conform relației (X, 3—18):

$$P = kT\frac{\partial \ln Q_N}{\partial V},$$

cunoașterea integralei de configurație poate conduce imediat la relația dintre presiunea P și volumul V al fluidului și prin aceasta la ecuația sa de stare, problemă centrală în teoria moleculară a stărilor de agregare ale materiei.

Expresia energiei potențiale $\Phi(r)$ depinde de forma potențialului de interacție moleculară. Pentru dezvoltarea teoriei lichidelor moleculare poate fi utilizat oricare din potențialele intermoleculare consemnate în capitolul XVI. Alegerea este determinată de gradul de aproximație dorit. În teoria lichidelor formate din molecule nepolare, o largă întrebuințare și-a găsit potențialul lui Lennard-Jones, în varianta 6—12, dat de ecuația (XVI, 5—11):

$$\varphi(r) = 4\varepsilon\left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{6}\right].$$

Pentru tratarea lichidelor ionice, este valabil, în primă aproximație, potențialul electrostatic de atracție interionică din ecuația (XVI, 1—11):

$$\varphi(r) = \frac{e_i\, e_j}{r}.$$

În aproximația din teoria lui Haber și Thomson[1] privind starea metalică, se poate pleca de la un potențial de interacție asemănător și pentru lichidele metalice.

Pornind de la similitudinea parțială dintre starea lichidă și starea solidă (cristalină) au fost dezvoltate, în ultimele decenii, trei modele structurale pentru tratarea teoretică a stării lichide: modelul celular, modelul celular cu goluri și modelul tunel. Le vom prezenta pe scurt în cele ce urmează. Cele trei modele asimilează lichidele cu o rețea cristalină alterată în care ordinea de distanță (totală) a fost pierdută; de aici denumirea lor de modele reticulare (rețelare) ale stării lichide.

[1] F. Haber, *Berl. Akad. Ber.*, 506, 990 (1919); J. J. Thomson, *Phil. Mag.*, **43**, 721 (1922).

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Capitolul XXX

MODELUL CELULAR

1. VOLUMUL LIBER. ECUAȚIA LUI EYRING

Modelul celular al stării lichide se bazează pe următoarele trei premise:

— volumul lichidului poate fi împărțit în *celule identice*; fiecare celulă conține numai o singură particulă (moleculă, atom, ion, după natura lichidului);

— centrele celulelor formează o rețea geometrică regulată;

— în celulele lor, particulele se mișcă independent unele de altele.

Premisa a doua permite să se stabilească o relație între distanța dintre centrele celulelor și densitatea lichidului. În adevăr, dacă a este distanța dintre particulele vecine, atunci, rezultă imediat:

$$a^3 \rho = m \qquad \text{(XXX, 1—1)}$$

sau:

$$N a^3 \rho = M, \qquad \text{(XXX, 1—2)}$$

ρ fiind densitatea lichidului, N numărul lui Avogadro, m masa particulelor din lichid, iar M ponderea lor moleculară.

A treia premisă este necesară pentru a evalua integrala de configurație. Grație acestei premise, energia sistemului poate fi aproximată printr-o sumă de termeni în care fiecare depinde de poziția unei singure molecule. În caz contrar, energia unei molecule ar depinde de poziția celorlalte molecule și mișcarea sa nu ar mai fi independentă. Fie $E(0)$ energia potențială a unui mol de lichid cînd toate particulele sale constituente ocupă centrele celulelor proprii. Să însemnăm prin $\psi(\boldsymbol{r}_i) - \psi(0)$ variația energiei potențiale cînd molecula i se deplasează cu vectorul $\boldsymbol{r}_i$ de la centrul celulei, în timp ce celelalte particule rămîn în centrul celulelor proprii. Energia sistemului ia astfel valoarea:

$$E = E(0) + \sum_i [\psi(\boldsymbol{r}_i) - \psi(0)]. \qquad \text{(XXX, 1—3)}$$

Pentru fiecare particulă, $\psi(\boldsymbol{r}_i)$ depinde numai de deplasarea sa $\boldsymbol{r}_i$ de la centrul celulei și nu depinde de starea de mișcare a celorlalte particule (aproximația lui Einstein-Grüneisen), în perfect acord cu premisa a treia. Cînd $\boldsymbol{r}_i = 0$, energia E se reduce la $E(0)$.

Integrala de configurație ia astfel forma:

$$Q_N = \frac{1}{N!} e^{-\frac{E(0)}{kT}} \int e^{-\frac{\Sigma[\psi(r_i)-\psi(0)]}{kT}} dr_1 \dots dr_N. \qquad (XXX, 1-4)$$

Pentru evaluarea sa este necesară efectuarea integralei și cunoașterea expresiei energiei potențiale $E(0)$. Înainte de a proceda la tratarea exactă a problemei să considerăm cîteva soluții aproximative care, în afară de utilitatea lor practică, facilitează abordarea tratării riguroase.

Să presupunem, într-o primă aproximație, că energia sistemului se reduce la $E(0)$. Cum integrala de dr_i reprezintă volumul în care se poate mișca liber centrul particulei i (celelalte particule rămînînd în centrul celulelor proprii) acest volum a fost just denumit *volum liber*. Însemnîndu-l prin v_f și presupunîndu-l același pentru toate moleculele, integrala de configurație devine:

$$Q_N = \frac{1}{N!} e^{-\frac{E(0)}{kT}} \overset{*}{\Sigma} v_f^N, \qquad (XXX, 1-5)$$

însumarea $\overset{*}{\Sigma}$ urmînd să se facă pentru toate aranjamentele celor N particule în N celule, cu condiția ca fiecare celulă să conțină o singură particulă, conform primei premise. Cum există $N!$ aranjamente de acest fel, integrala de configurație ia forma simplă:

$$Q_N = e^{-\frac{E(0)}{kT}} v_f^N. \qquad (XXX, 1-6)$$

Pentru evaluarea volumului liber sînt necesare noi ipoteze. Eyring și Hirschfelder[1] au aplicat următoarea metodă intuitivă de calcul, pentru a cărei prezentare să considerăm un șir de particule de-a lungul axei OX din rețea: fig. XXX—1. Centrul particulei mobile (haşurată în figură) se poate mișca liber în direcția axei OX pe distanța maximă:

$$2v^{1/3} - 2\sigma = 2(v^{1/3} - \sigma),$$

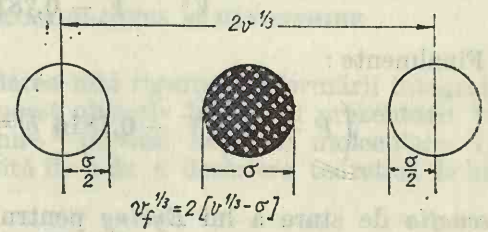


Fig. XXX—1. — Volumul liber pentru structura cubică simplă a fluidului.

[1] H. Eyring, J. O. Hirschfelder, *J. phys. Chem.*, 41, 249 (1937); J. O. Hirschfelder, C. F. Curtiss, R. Byron Bird, op. cit., p. 282.

v fiind volumul din lichid care revine unei molecule, iar σ diametrul particulei, presupusă sferică. De un parcurs liber egal se bucură particula și în direcțiile OY și OZ. Pentru volumul liber v_f rezultă astfel expresia:

$$v_f = 8\,(v^{1/3} - \sigma)^3. \qquad \text{(XXX, 1—7)}$$

Introducînd volumul molar V și exprimînd diametrul σ în funcție de covolum, mărimi date de relațiile:

$$v = \frac{V}{N}, \quad 4 \cdot \frac{4\pi}{3}\left(\frac{\sigma}{2}\right)^3 N = b,$$

rezultă:

$$v_f = 8\left[\left(\frac{V}{N}\right)^{1/3} - 0{,}7816\left(\frac{b}{N}\right)^{1/3}\right]^3. \qquad \text{(XXX,1—8)}$$

Energia $E(0)$ poate fi dedusă din energia molară de vaporizare căreia îi revine valoarea $-E(0)$. Hildebrand a arătat însă că pentru lichidele moleculare energia de vaporizare poate fi exprimată printr-o funcție de forma $\frac{a(T)}{V}$ în care a depinde numai de temperatură. Energia de vaporizare ia deci valoarea:

$$E(0) = -\frac{a}{V}. \qquad \text{(XXX, 1—9)}$$

Înlocuind volumul liber și energia $E(0)$ în funcția de partiție se obține:

$$Q_N = 8\, e^{\frac{a}{kTV}}\left[\left(\frac{V}{N}\right)^{1/3} - 0{,}7816\left(\frac{b}{N}\right)^{1/3}\right]^{3N}.$$

Logaritmînd și formînd expresia presiunii P, rezultă:

$$P = -\frac{a}{V^2} + \frac{RT}{V - 0{,}7816\; b^{1/3}\; V^{2/3}}.$$

Finalmente:

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - 0{,}7816\; b^{1/3}\; V^{2/3}) = RT \qquad \text{(XXX, 1—10)}$$

este *ecuația* de stare a lui *Eyring* pentru lichidele moleculare. Ea este asemănătoare ecuației lui van der Waals de care diferă prin corecția de volum care acum depinde de volumul actual V al lichidului. Constanta 0,7816 convine unei rețele cubice simple. Pentru o rețea cubică cu corp

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

centrat, ea este egală cu 0,7163, iar pentru rețea cubică cu fețe centrate, ia valoarea 0,6962.

În tabloul XXX—1 sînt reproduse cîteva date care atestă valabilitatea ecuației lui Eyring pentru lichidele moleculare[1]. Prin α s-a notat coeficientul de *dilatare al lichidului*, iar prin β coeficientul său de *compresibilitate*, definiți prin expresiile:

$$\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P ; \quad \beta = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T .$$

TABLOUL XXX—1

Coeficienții de dilatare și de compresibilitate ai cîtorva lichide

Lichidul	$\alpha \times 10^3$ grad^{-1}		$\beta \times 10^4$ atm^{-1}	
	calcul. ec. (XXX,1—10)	exper.	calcul. ec. (XXX,1—10)	exper.
Eter etilic	1,68	1,58	2,12	1,29
Tetraclorură de carbon	1,14	1,23	1,07	1,05
Cloroform	1,31	1,27	1,03	1,00
Benzen	1,12	1,24	0,85	0,95

Concordanța dintre valorile calculate și datele experimentale nu lasă nimic de dorit.

Înainte de a trece mai departe, să se observe că integrala din (XXX, 1—4) are de asemenea dimensiunea puterii N a unui volum (exponențiala este zero-dimensională). Pentru a unifica ecuațiile (XXX, 1—4) și (XXX, 1—5) putem deci scrie:

$$v_f = \int \overline{e^{\frac{\psi(r_i)-\psi(0)}{kT}}}\, dr_i . \qquad \text{(XXX, 1—11)}$$

Este expresia generală a volumului liber v_f. În urma acestei definiții integrala de configurație (XXX, 1—4) ia forma (XXX, 1—6).

2. TEORIA LUI LENNARD-JONES ȘI DEVONSHIRE

Să trecem acum la abordarea mai riguroasă a formării integralei de configurație Q_N. Vom urmări acest obiectiv în cadrul prezentării teoriei lui Lennard-Jones și Devonshire[2] privind lichidele moleculare. Lor le datorăm prima încercare reușită de a da o descriere teoretică lichidelor pe baza modelului celular.

---

[1] J. O. Hirschfelder, C. F. Curtiss, R. Byron Bird, op. cit., p. 282.

[2] J. E. Lennard-Jones, A. F. Devonshire, *Proc. Roy. Soc.*, A.163, 53 (1937); 165, 1 (1938); J. A. Barker, „Lattice Theories of the Liquid State", New York, 1963, p. 47.

La deducerea ecuațiilor (XXX, 1—4) și (XXX, 1—5) n-a fost specificată forma exactă a celulelor ci numai volumul v ocupat de o moleculă. În cele ce urmează vom presupune că rețeaua centrelor celulelor este o rețea cubică cu fețe centrate. Celula ia atunci forma unui dodecaedru în care particulele vecine cele mai apropiate ocupă mijlocul celor 12 muchii ale unui cub imaginar construit în jurul unei particule date : fig. XXX—2. Volumul ocupat de o moleculă $v = \frac{V}{N}$ este legat atunci de distanța a care separă două molecule imediat vecine prin relația :

$$a^3 = \sqrt{2}\, v. \qquad \text{(XXX, 2—1)}$$

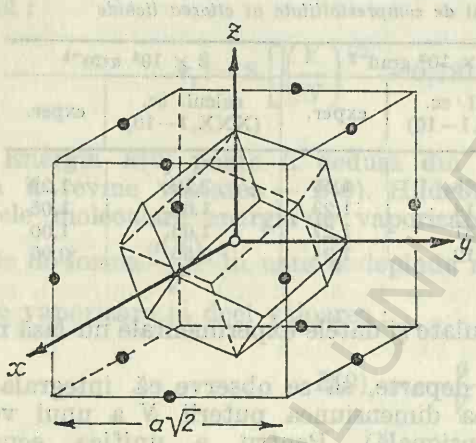


Fig. XXX — 2. — Dodecaedrul care reprezintă volumul ocupat de o moleculă.

Adesea este însă mai convenabil să se atribuie celulelor forma sferică.

Se pune acum problema să se determine energia potențială dată de funcția $\psi(r) - \psi(0)$. Dacă se cunoaște funcția de interacție $\varphi(R)$ dintre perechi de molecule, această energie poate fi calculată. Ea este, în general, o funcție complicată de poziția moleculei în celulă. Lennard-Jones și Devonshire au arătat că această funcție complicată poate fi înlocuită printr-o funcție cu simetria sferică a cărei valoare depinde numai de distanța moleculei de centrul celulei proprii dedusă, făcînd media energiei potențiale de pe suprafața unei sfere de rază r, cu centrul în centrul celulei. Rezultatul obținut în acest fel este identic cu cel dedus considerînd moleculele vecine *întinse* (smeared) *uniform* pe sfere concentrice de raze corespunzătoare.

Pentru a facilita calculele ne vom folosi de figura XXX—3 în care O reprezintă centrul unei celule anumite, iar r distanța moleculei respective de centrul celulei : O_j este centrul unei celule vecine și a_j distanța $O\,O_j$ dintre cele două celule. Ea este egală cu distanța dintre moleculele vecine cînd acestea ocupă centrul celulelor. Potențialul de interacție ia atunci valoarea $\varphi(a_j)$. Cînd molecula se află în punctul P, distanța sa de molecula j, presupusă în centrul celulei proprii, este dată de relația :

$$\sqrt{a_j^2 + r^2 - 2a_j r \cos\vartheta_j}.$$

Potențialul de interacție corespunzător $\varphi(\sqrt{a_j^2 + r^2 - 2a_j r\cos\vartheta_j})$ variază cu unghiul ϑ. Diferența $\varphi(\sqrt{a_j^2 + r^2 - 2a_j r\cos\vartheta_j}) - \varphi(a_j)$ reprezintă energia potențială de interacție, legată de deplasarea moleculei considerate din centrul celulei O în punctul P.

Pentru a obține variația de energie $\psi(r) - \psi(a)$ urmează să formăm mai întîi energia medie $\overline{\varphi}_j$ de interacție cu molecula j și apoi să extindem rezultatul la toate moleculele vecine. Pentru efectuarea primei operații ținînd seama de definiția mediei putem scrie:

$$\overline{\varphi}_j = \frac{\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi} [\varphi(\sqrt{a_j^2 + r^2 - 2a_j r\cos\vartheta_j}) - \varphi(a_j)]\, r^2 \sin\vartheta_j \,\mathrm{d}\vartheta_j \,\mathrm{d}\varphi}{\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi} r^2 \sin\vartheta \,\mathrm{d}\vartheta \,\mathrm{d}\varphi},$$

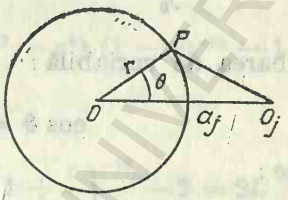


Fig. XXX—3. — Pentru calculul distanței dintre două molecule.

În elementul de volum, r rămîne constant. Integrînd în raport cu φ și efectuînd integrarea la numitor rezultă:

$$\overline{\varphi}_j = \frac{1}{2}\int_0^{\pi} [\varphi(\sqrt{a_j^2 + r^2 - 2a_j r\cos\vartheta_j}) - \varphi(a_j)] \sin\vartheta_j \,\mathrm{d}\vartheta_j. \qquad \text{(XXX, 2—2)}$$

Obținem astfel expresia căutată:

$$\psi(r) - \psi(0) = \sum_j \frac{1}{2}\int_0^{\pi} [\varphi(\sqrt{a_j^2 + r^2 - 2a_j r\cos\vartheta_j}) - \varphi(a_j)] \sin\vartheta_j \,\mathrm{d}\vartheta_j. \qquad \text{(XXX, 2—3)}$$

Să grupăm acum în (XXX, 2—3) contribuțiile care provin de la diferitele pături sferice de molecule. În acest scop vom însemna cu m numărul de molecule dintr-o pătură, iar prin indice vom identifica numărul de ordine al păturii. Spre exemplu, m_n reprezintă numărul de molecule din stratul n. Ecuația (XXX, 2—3) ia astfel forma:

$$\psi(r) - \psi(0) = \sum_n m_n \frac{1}{2}\int_0^{\pi} [\varphi(\sqrt{a_n^2 + r^2 - 2a_n r\cos\vartheta}) - \varphi(a_n)] \sin\vartheta \,\mathrm{d}\vartheta. \qquad \text{(XXX, 2—4)}$$

În tabloul XXX—2 sînt date numărul m_n și distanța a_n pentru rețele cubice cu fețe centrate. Distanțele a_n sînt date în raport cu distanța a_1 dintre moleculele vecine cele mai apropiate.

TABLOUL XXX–2

Numărul și distanța vecinilor dintr-o rețea cubică cu fețe centrate

Numărul de ordine al păturii de molecule	1	2	3	4	5	6
Distanța a_n	a_1	$a_1\sqrt{2}$	$a_1\sqrt{3}$	$a_1\sqrt{4}$	$a_1\sqrt{5}$	$a_1\sqrt{6}$
Numărul m_n	12	6	24	12	24	8

Pentru a reține numai esențialul din teoria lui Lennard-Jones și Devonshire vom considera numai interacțiile dintre molecule imediat vecine, cînd n fiind egal cu unitatea, m_n este egal cu 12, iar $a_n = a_1$. În urma acestei simplificări și punînd $a_1 = a$, ecuația (XXX, 2–4) poate fi scrisă sub forma:

$$\psi(r) - \psi(0) = 6\int_0^{\pi} [\varphi(\sqrt{a^2 + r^2 - 2ar\cos\vartheta}) - \varphi(a)] \sin\vartheta \, d\vartheta.$$

Făcînd schimbarea de variabilă:

$$\cos\vartheta = u,$$

ecuația devine:

$$\psi(r) - \psi(0) = 6\int_{-1}^{+1} [\varphi(\sqrt{a^2 + r^2 - 2aru}) - \varphi(a)] \, du. \qquad \text{(XXX, 2–5)}$$

Să introducem acum în (XXX, 2–5) potențialul de interacție 6–12 al lui Lennard-Jones. Se obțin succesiv expresiile:

$$\psi(r) - \psi(0) = 24\varepsilon\int_{-1}^{+1}\left\{\left[\left(\frac{\sigma}{\sqrt{a^2 + r^2 - 2aru}}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{\sqrt{a^2 + r^2 - 2aru}}\right)^{6}\right] - \right.$$

$$\left. - \left[\left(\frac{\sigma}{a}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{a}\right)^{6}\right]\right\} du = 24\varepsilon\int_{-1}^{+1}\left\{\left(\frac{\sigma}{a}\right)^{12}\left[\left(1 + \left(\frac{r}{a}\right)^2 - 2\frac{r}{a}u\right)^{-6} - 1\right] - \right.$$

$$\left. - \left(\frac{\sigma}{a}\right)^{6}\left[\left(1 + \left(\frac{r}{a}\right)^2 - 2\frac{r}{a}u\right)^{-3} - 1\right]\right\} du. \qquad \text{(XXX, 2–6)}$$

Efectuînd integrala rezultă:

$$\psi(r) - \psi(0) = 24\varepsilon\left\{\left(\frac{\sigma}{a}\right)^{12}\left[\frac{1}{10}\frac{a}{r}\left(\left(1 - \frac{r}{a}\right)^{-10} - \left(1 + \frac{r}{a}\right)^{-10}\right) - 2\right] - \right.$$

$$\left. - \left(\frac{\sigma}{a}\right)^{6}\left[\frac{1}{4}\frac{a}{r}\left(\left(1 - \frac{r}{a}\right)^{-4} - \left(1 + \frac{r}{a}\right)^{-4}\right) - 2\right]\right\}.$$

BCU IAȘI / CENTRUL UNIVERSITAR LIBRARY

Punînd $\frac{r}{a} = y^{1/2}$ se obține:

$$\left(1-\frac{r}{a}\right)^{-10} - \left(1+\frac{r}{a}\right)^{-10} = \frac{(1+y^{1/2})^{10} - (1-y^{1/2})^{10}}{(1-y)^{10}} =$$

$$= 20\frac{r}{a}(1 + 12y + 25{,}2y^2 + 12y^3 + y^4)(1-y)^{-10},$$

deci:

$$\frac{1}{10}\frac{a}{r}\left(\left(1-\frac{r}{a}\right)^{-10} - \left(1+\frac{r}{a}\right)^{-10}\right) - 2 =$$

$$= 2[(1 + 12y + 25{,}2y^2 + 12y^3 + y^4)(1-y)^{-10} - 1].$$

Punînd:

$$(1 + 12y + 25{,}2y^2 + 12y^3 + y^4)(1-y)^{-10} - 1 = l,$$

expresia precedentă ia forma simplă:

$$\frac{1}{10}\frac{a}{r}\left(\left(1-\frac{r}{a}\right)^{-10} - \left(1+\frac{r}{a}\right)^{-10} - 2 = 2l.\right.$$

Procedînd la fel și cu factorul raportului $\left(\frac{\sigma}{a}\right)^6$ rezultă:

$$\frac{1}{4}\frac{a}{r}\left(\left(1-\frac{r}{a}\right)^{-4} - \left(1+\frac{r}{a}\right)^{-4}\right) - 2 = 2[(1+y)(1-y)^{-4} - 1].$$

Punînd:

$$(1+y)(1-y)^{-4} - 1 = m,$$

se obține:

$$\frac{1}{4}\frac{a}{r}\left(\left(1-\frac{r}{a}\right)^{-4} - \left(1+\frac{r}{a}\right)^{-4}\right) - 2 = 2m.$$

În consecință:

$$\psi(r) - \psi(0) = 24\varepsilon\left[2\left(\frac{\sigma}{a}\right)^{12} l - 2\left(\frac{\sigma}{a}\right)^{6} m\right]. \quad \text{(XXX, 2—7)}$$

Acest rezultat poate fi pus sub o altă formă, în urma înlocuirilor:

$$a^3 = \sqrt{2}\frac{V}{N}, \quad N\sigma^3 = V_0,$$

BCU IAȘI CENTRALA UNIVERSITY LIBRARY

V fiind volumul unui mol de fluid, iar V_0 volumul blocat de molecule. Rezultă ecuaţia:

$$\psi(r) - \psi(0) = 12\varepsilon\left[\left(\frac{V_0}{V}\right)^4 l - 2\left(\frac{V_0}{V}\right)^2 m\right]. \quad \text{(XXX, 2—8)}$$

Ştiind că dr în ecuaţia (XXX, 1—11) poate fi înlocuit prin elementul de volum $4\pi r^2\, dr$, volumul liber poate fi scris sub forma:

$$v_f = 4\pi\int_0^{\frac{a}{2}} e^{-\frac{\psi(r)-\psi(0)}{kT}} r^2\, dr,$$

o moleculă putîndu-se mişca liber din centrul celulei pînă la jumătatea distanţei a. Înlocuind variabila r prin y, definit mai sus, se obţine următoarea expresie pentru volumul liber:

$$v_f = 2\pi a^3 \int_0^{1/4} y^{1/2}\, e^{-\frac{\psi(r)-\psi(0)}{kT}} dy = 2\pi a^3 g. \quad \text{(XXX, 2—9)}$$

Exponentul $\psi(r) - \psi(0)$ fiind o funcţie de y, evaluarea volumului liber se reduce la efectuarea integralei g. Acest calcul a fost efectuat de Lennard-Jones şi Devonshire la gaze inerte pentru mai multe temperaturi şi volume. Fără a dezvolta calculele, redăm numai ecuaţia de stare rezultată:

$$\frac{PV}{RT} = 1 + \frac{24\varepsilon}{kT}\left[\left(\frac{V_0}{V}\right)^4\left(1 + 2\frac{g_l}{g}\right) - \left(\frac{V_0}{V}\right)^2\left(1 + 2\frac{g_m}{g}\right)\right], \quad \text{(XXX, 2—10)}$$

în care funcţiile g_l şi g_m au următoarele expresii:

$$g_l = \int_0^{y_0} l y^{1/2} e^{-\frac{\psi_l(r)-\psi(0)}{kT}} dy, \quad g_m = \int_0^{y_0} m\, y^{1/2}\, e^{-\frac{\psi(r)-\psi(0)}{kT}} dy. \quad \text{(XXX, 2—11)}$$

Pentru reţele cubice cu feţe centrate, cum s-a presupus că formează centrele celulelor din fluid, $y_0 = \left(\frac{3}{4\pi}\sqrt{2}\right)^{2/3} = 0{,}30544$. De notat că valorile numerice ale integralelor g, g_l, g_m în funcţie de $\frac{V}{V_0}$ şi de $\frac{kT}{\varepsilon}$ au fost tabelate[1], ceea ce facilitează aplicarea ecuaţiei (XXX, 2—10).

---

[1] R. H. Wentorf jr., R. J. Buehler, J. O. Hirschfelder, C. F. Curtiss, *J. Chem. Phys.*, **18**, 1484 (1950).
W. Fickett, W. W. Wood, *J. Chem. Phys.*, **20**, 1624 (1951).
J. A. Barker, op. cit., p. 52.

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Energia $E(0)$ a fost de asemenea calculată de Lennard-Jones pentru potenţialul de interacţie 6—12. Rezultă expresia:

$$E(0) = 6N\varepsilon\left[1{,}0109\left(\frac{V_0}{V}\right)^4 - 2{,}4090\left(\frac{V_0}{V}\right)^2\right]. \quad \text{(XXX, 2—12)}$$

În tabloul XXX—3 redăm cîteva date din care se poate deduce limita valabilităţii teoriei lui Lennard-Jones şi Devonshire. Din tablou rezultă că teoria satisface cu succes exigenţele stării solide şi mai puţin ale stării lichide. Considerarea mai multor straturi de molecule (pînă la $n = 6$) precum şi a posibilităţii prezenţei mai multor molecule într-o celulă nu duce la îmbunătăţirea sensibilă a teoriei. Teoria lui Lennard-Jones şi Devonshire are totuşi marele merit de a fi deschis drumul tratării teoretice unitare a stării lichide.

TABLOUL XXX—3

Comparaţie între teoria lui L.J.D. şi datele experimentale la triplul punct, pentru argon

$$\left(\frac{kT}{\varepsilon} = 0{,}70\right)$$

	$\frac{V}{V_0}$
După teoria lui L.J.D.	1,037
Experim. pentru A solid	1,035
Experim. pentru A lichid	1,186

O bază cu mult mai adecvată oferă modelul celular pentru *teoria lichidelor ionice şi a lichidelor metalice.*

Considerînd, într-o primă aproximaţie, numai interacţii coulombiene de atracţie, se poate scrie pentru un lichid ionic provenit de la o sare binară:

$$\varphi(a_n) = \frac{n_+ n_- e^2}{a_n},$$

unde n_+, n_- reprezintă numărul de sarcini transportate de cei doi ioni. Ecuaţia (XXX, 2—4) ia în acest caz forma[1]:

$$\psi(r) - \psi(0) = \sum_n m_n \frac{1}{2}\int_0^\pi n_+ n_- e^2 \left(\frac{1}{\sqrt{a_n^2 + r^2 - 2a_n r\cos\vartheta}} - \frac{1}{a_n}\right)\sin\vartheta d\vartheta$$

sau:

$$\psi(r) - \psi(0) = \sum_n m_n \frac{1}{2}\int_{-1}^{+1} \frac{n_+ n_- e^2}{a_n}\left(\frac{1}{\sqrt{1 + \left(\frac{r}{a_n}\right)^2 - 2\frac{r}{a_n}u}} - 1\right)du. \quad \text{(XXX, 2—13)}$$

Integrala fiind egală cu zero, integrala de configuraţie (XXX, 1—4) se reduce la (XXX, 1—6). Pentru volumul liber, expresia:

$$v_f = \frac{4\pi}{3}(a - \sigma)^3 \quad \text{(XXX, 2—14)}$$

[1] I. G. Murgulescu. *Rev. roumaine Chim.*, 14, 965 (1969); I. G. Murgulescu, E. Sălăgeanu, *Rev. roumaine Chim.*, 17, 603 (1972).

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

se dovedeşte deosebit de adecvată. Distanţa a dintre ionii vecini este legată acum de volumul molar V prin relaţia:

$$a = \gamma^{1/3}\left(\frac{V}{\nu N}\right)^{1/3}, \qquad \text{(XXX, 2—15)}$$

în care ν reprezintă numărul ionilor în care se disociază sarea la lichefiere. Spre exemplu, $\nu = 2$ pentru halogenurile alcaline, $\nu = 3$ pentru halogenurile alcalino-teroase etc... Factorul γ poate lua valorile: $1, \frac{3}{4}\sqrt{3}, \sqrt{2}$, după cum centrele celulelor formează o reţea cubică simplă, o reţea cubică cu corp centrat sau o reţea cubică cu feţe centrate.

Integrala de configuraţie (XXX, 1—6) devine:

$$Q_N = \left\{\frac{4\pi}{3}\left[\gamma^{1/3}\left(\frac{V}{\nu N}\right)^{1/3} - \sigma\right]^3\right\}^{\nu N} e^{-\frac{E}{RT}} \qquad \text{(XXX, 2—16)}$$

unde în loc de $E(0)$ s-a adoptat notaţia simplă: E. Logaritmînd şi formînd expresia presiunii rezultă:

$$p = \nu N kT \frac{1}{V\left(1 - \frac{2\nu^{1/3} N^{1/3} r}{\gamma^{1/3} V^{1/3}}\right)} - \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T$$

sau:

$$\left[p + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T\right] V\left(1 - \frac{2\nu^{1/3} N^{1/3} r}{\gamma^{1/3} V^{1/3}}\right) = \nu N kT, \qquad \text{(XXX, 2—17)}$$

unde σ a fost înlocuit prin dublul razei medii a ionilor constituenţi. Este ecuaţia de stare a lichidului ionic. Cum $\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T$ reprezintă presiunea internă P_i, ecuaţia de stare ia forma:

$$PV\left(1 - \frac{2\nu^{1/3} N^{1/3} r}{\gamma^{1/3} V^{1/3}}\right) = \nu N kT, \qquad \text{(XXX, 2—18)}$$

unde P reprezintă presiunea totală $p + P_i$. Scrisă astfel, ecuaţia este asemănătoare ecuaţiei dedusă de Buehler, Wentorf, Hirschfelder şi Curtiss pentru fluide formate din molecule asimilabile cu sfere rigide, fără interacţie [1].

Tabloul XXX—4 permite compararea [2] coeficienţilor de dilatare α şi de compresibilitate β determinaţi experimental, cu cei calculaţi cu ajutorul

---

[1] R. J. Buehler, R. H. Wentorf, J. O. Hirschfelder, C. F. Curtiss, *J. Chem. Phys.*, 19, 61 (1951); J. O. Hirschfelder, C. F. Curtiss, R. Byron Bird: op. cit., p. 288.

[2] I. G. Murgulescu, *Rev. roumaine Chim.*, 14, 965 (1969); I. G. Murgulescu E. Sălăgeanu, *Rev. roumaine Chim.*, 17, 603 (1972).

ecuaţiilor:

$$\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{1}{T}\,\frac{1 - \dfrac{2\nu^{1/3} N^{1/3} r}{\gamma^{1/3} V^{1/3}}}{1 - \dfrac{2}{3}\,\dfrac{2\nu^{1/3} N^{1/3} r}{\gamma^{1/3} V^{1/3}}}, \qquad \text{(XXX, 2—19)}$$

$$\beta = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = \frac{V}{\nu RT}\,\frac{\left(1 - \dfrac{2\nu^{1/3} N^{1/3} r}{\gamma^{1/3} V^{1/3}}\right)^2}{1 - \dfrac{2}{3}\,\dfrac{2\nu^{1/3} N^{1/3} r}{\gamma^{1/3} V^{1/3}}} =$$

$$= \frac{V}{\nu R}\left(1 - \frac{2\nu^{1/3} N^{1/3} r}{\gamma^{1/3} V^{1/3}}\right)\alpha, \qquad \text{(XXX, 2—20)}$$

TABLOUL XXX—4

Coeficienţii de dilatare şi de compresibilitate ai cîtorva halogenuri alcaline

Lichidul ionic	r, Å	T_m, °K	V_m, cm³	$\alpha \cdot 10^4$, grad^{-1}		T, °K	V_m, cm³	$\beta \cdot 10^{11}$, cm²·dine^{-1}	
				calc.	exper.			calc.	exper.
NaCl	1,38	1 073	37,6	4,25	3,49	1 073	37,6	2,10	2,87
NaBr	1,45	1 020	44,0	4,52	3,50	1 073	44,8	2,65	3,36
NaI	1,56	933	54,7	4,92	3,48	973	55,4	3,58	3,84
KCl	1,57	1 043	48,9	3,90	3,84	1 073	49,5	2,16	3,84
KBr	1,64	1 007	56,0	4,08	3,91	1 073	57,4	2,62	4,38
KI	1,75	954	67,8	4,27	3,89	954	67,8	3,27	4,87
RbCl	1,65	995	53,8	3,85	3,95	—	—	—	—
RbBr	1,72	965	61,9	3,96	3,95	—	—	—	—
RbI	1,82	920	73,4	4,24	3,96	—	—	—	—
CsCl	1,75	918	60,3	3,85	3,84	973	61,6	2,22	4,29
CsBr	1,82	909	67,9	3,85	3,89	973	89,3	5,93	5,98
CsI	1,93	899	81,8	3,99	3,74	—	—	—	—

deduse din ecuaţia de stare (XXX, 2—18). Lichidele din tablou fiind electroliţi binari, $\nu = 2$. Coeficientul γ a fost luat egal cu $\sqrt{2}$, ca pentru reţele cubice cu feţe centrate.

Datele privind coeficienţii de dilatare sînt valabile pentru temperatura de fuziune (dată în coloana a 3-a), iar cele ce privesc coeficienţii de compresibilitate, pentru temperaturile indicate în tablou (coloana a 7-a).

Modelul celular şi ecuaţia (XXX, 2—18) pot fi extinse şi la lichide metalice. În adevăr, după teoria lui Haber şi Thomson[1], energia de interacţie dintre particulele metalice (ioni, electroni) poate fi exprimată, de asemenea, printr-o ecuaţie de forma:

$$\varphi(a) = \frac{e^2}{a}.$$

[1] F. Haber, *Berl. Akad. Ber.*, 506, 990 (1919); J. J. Thomson, *Phil, Mag.*, 43, 721 (1922).

În această condiție, diferența $\psi(r) - \psi(0)$ fiind egală cu zero ca și la lichidele ionice, volumul liber al lichidelor metalice poate fi redat prin ecuația (XXX, 2—14). Fără a relua calculele, rezultă imediat că ecuația de stare (XXX, 2—18) își păstrează valabilitatea și pentru lichidele metalice, cu condiția ca ν să fie redus la unitate. Se obține astfel, pentru lichidele metalice, ecuația de stare[1]:

$$PV\left(1 - \frac{2N^{1/3}\, r}{\gamma^{1/3}\, V^{1/3}}\right) = RT, \qquad \text{(XXX, 2—21)}$$

în care r este raza atomilor metalici.

Coeficienții de dilatare și de compresibilitate se pot obține fie direct din ecuația de stare, fie din (XXX, 2—19) și (XXX, 2—20) făcînd numai $\nu = 1$.

În tabloul XXX—5 sînt date, pentru comparare, valorile coeficienților de dilatare ale cîtorva metale calculate din ecuația de stare (XXX, 2—21) și obținute experimental. Pentru factorul γ s-a luat valoarea $\sqrt{2}$ ca și pentru lichidele ionice. Datele sînt valabile pentru temperatura de topire (coloana a 2-a). Pentru metale cu rețele complexe (Hg, Ga, Sn, Bi) ecuația de stare (XXX, 2—21) își pierde valabilitatea. În aceste elemente particulele constituente nu sînt atomi ci asociații formate din 2 sau mai mulți atomi [2].

Pentru coeficienții de compresibilitate, concordanța dintre valorile calculate și datele experimentale este mai puțin bună decît la coeficienții de dilatare.

TABLOUL XXX—5

Coeficienții de dilatare ai cîtorva metale, la temperatura de topire

Metalul	T_m, °K	V_m, cm³	r, Å	$\alpha 10^4$. grad^{-1}	
				exper.	calc.
Litiu	453,15	13,56	1,519	1,82	2,53
Sodiu	370,95	24,73	1,858	2,61	2,99
Potasiu	366,75	47,12	2,272	4,23	4,29
Rubidiu	311,95	58,08	2,475	3,37	3,41
Cesiu	311,65	72,29	2,654	3,25	3,78
Cupru	1356,16	7,95	1,278	1,89	0,75
Argint	1239,95	11,82	1,444	1,07	1,02
Aur	1336,15	11,40	1,442	0,68	0,74
Magneziu	932,15	15,33	1,598	1,53	0,97
Zinc	692,65	9,97	1,332	1,63	2,61
Aluminiu	933,15	11,39	1,432	1,31	1,25
Fier	1810,155	7,93	1,241	2,20	0,94
Cobalt	1765,15	7,677	1,253	1,65	0,69
Nichel	1726,15	7,565	1,246	1,48	0,71

[1] I. G. Murgulescu, A. Leibovici, *Rev. roumaine, Chim.*, **19**, 739 (1974).
[2] I. G. Murgulescu, Marilena Șerban, *Rev. roumaine Chim.*, **17** 431 (1972).

Capitolul XXXI

MODELUL CELULAR CU GOLURI

Așa cum rezultă din tabloul XXXI—1, volumul celor mai multe substanțe crește prin topire[1]. Excepție fac apa, galiul și bismutul. Lichidele ionice prezintă cea mai accentuată creștere de volum la topire, iar lichidele metalice cea mai mică.

TABLOUL XXXI—1

Variația volumului molar la topire pentru cîteva substanțe

Substanța	T_m, °K	V_m, cm³ · mol⁻¹		ΔV, cm³	$100\frac{V_{lichid} - V_{cristal}}{V_{cristal}}$
		cristal	lichid		
Heliu	2,19	19,2	27,6	8,4	44
Neon	24,57	14,03	16,18	2,15	15,3
Argon	83,78	24,61	28,14	3,53	14,4
Kripton	115,95	29,65	34,13	4,48	15,2
Xenon	161,36	37,09	42,69	5,60	15,1
Metan	90,67	30,94	33,63	2,69	8,6
Tetraclorură de carbon	250,4	87,9	91,87	3,97	4,5
Etilenă	103,97	39,06	43,63	4,55	11,7
Benzen	278,5	77,28	88,28	11,0	11,7
Clorură de sodiu	1 073	30,08	37,6	7,52	25,0
Bromură de sodiu	1 020	36,60	44,8	8,20	22,4
Iodură de sodiu	933	46,06	54,7	8,64	18,7
Clorură de potasiu	1 043	41,69	48,9	7,21	17,3
Bromură de potasiu	1 007	48,03	56,0	7,97	16,6
Iodură de potasiu	954	58,50	67,8	9,30	15,9
Cadmiu	594,11	13,46	14,09	0,634	4,7
Mercur	234,34	14,14	14,65	0,51	3,6
Staniu (cenușiu)	504,93	16,53	16,98	0,45	2,8
Plumb	600,0	18,52	19,39	0,87	4,8

Din determinările de difracție a razelor X și a razelor de neutroni rezultă că numărul particulelor celor mai apropiate de o particulă dată (indicele său de coordinație) descrește prin topire. În tabloul XXXI—2 sînt date cîteva rezultate obținute de Furukawa[2] pentru halogenurile alcaline; a_s și a_l reprezintă distanțele dintre cei mai apropiați ioni (cationi-anion) în cristale și în lichid, iar Δa descreșterea acestor distanțe în urma topirii; n_s și n_l sînt indici de coordinație în cristal și în lichid. Prin

[1] E. A. Moelwyn-Hughes, op. cit., p. 728. G. Janz, op. cit., p. 184.

[2] K. Furukawa, „The Faraday Soc. Discussion on the structure and properties of ionic melts", 1962, p. 216.

topire descresc atît distanțele dintre particule cît și numărul vecinilor celor mai apropiați. Odată cu creșterea temperaturii, numărul acestora scade în continuare.

TABLOUL XXXI–2

Date obținute prin difracția razelor X și de electroni

Sarea	a_s, Å	a_l, Å	Δa, Å	n_s	n_l
Clorură de sodiu	2,95	2,88	0,07	6	4,7
Iodură „	3,39	3,15	0,24	6	4,0
Clorură de potasiu	3,28	3,10	0,18	6	3,6
Clorură de cesiu	3,57	3,53	0,04	6	4,6
Bromura „	3,72	3,55	0,17	6	4,6
Iodura „	3,94	3,85	0,09	6	4,5

1. TEORIA SIMPLIFICATĂ A MODELULUI CELULAR, CU GOLURI

Faptele enumerate sugerează prezența de locuri vacante în rețeaua lichidului, neocupate de particulele constituente, denumite, în general, *goluri* sau *vacanțe*. Prezența golurilor în lichide, postulată pentru prima dată de Eyring [1], oferă o bază acceptabilă pentru a înțelege curgerea și difuziunea acestora.

Pe cînd după modelul celular dilatarea termică este explicată prin creșterea dimensiunilor celulelor sau a parametrilor de rețea, în modelul celular cu goluri, dimensiunile celulelor pot fi presupuse invariabile, iar dilatarea termică poate fi atribuită numai creșterii numărului de goluri. Se poate însă presupune că variază atît dimensiunile celulelor cît și numărul de goluri. Ambele posibilități au fost explorate teoretic. În cele ce urmează vom dezvolta teoria simplă bazată pe invariabilitatea celulelor.

Să considerăm o rețea fixă de celule, de volum q fiecare. Să însemnăm prin z indicele de coordinație (numărul celor mai apropiate celule vecine). Fie N numărul de molecule și N_0 numărul de goluri care se află într-un mol de lichid, al cărui volum este V. Dacă v este volumul care revine unei particule, putem scrie:

$$V = Nv = (N + N_0)\, q. \qquad \text{(XXXI, 1–1)}$$

Spre deosebire de modelul celular în care volumul unei celule este egal cu volumul atribuit unei molecule, aici acestea sînt diferite dar legate între ele prin relația (XXXI, 1–1). Vom nota prin $-\varepsilon$ potențialul de interacție a două particule vecine cînd se află în centrul celulelor proprii; variația de energie potențială cînd particulele se deplasează în celule o vom face evaluînd volumul liber ca în § XXX, 1 care pentru o particulă dată va depinde acum atît de numărul cît și de aranjamentul particulelor vecine. Pentru învederarea acestui fapt vom nota

[1] H. Eyring, *J. Chem. Phys.*, *4*, 283 (1936).

volumul liber prin simbolul $v_f^{i\lambda}$ care reprezintă volumul disponibil pentru centrul particulei i în aranjamentul λ al particulelor în celule. În aceste condiții ecuația (XXX, 1—5) trebuie înlocuită prin ecuația :

$$Q_N = \frac{1}{N!} \Sigma \left(\prod_{i=1}^{N} v_f^{i\lambda} \right) e^{\frac{M_\lambda \varepsilon}{kT}}, \qquad \text{(XXXI,1—2)}$$

în care M_λ este numărul celulelor ocupate de perechile imediat vecine de particule în aranjamentul λ al particulelor în celule, iar Σ reprezintă suma tuturor aranjamentelor λ ale celor N particule în $N + N_0$ celule astfel ca fiecare celulă să conțină o particulă sau nici una. Într-o primă aproximație vom considera volumul liber $v_f^{i\lambda}$ ca funcție numai de temperatură, cînd ecuația precedentă devine :

$$Q_N = \frac{v_f^N}{N!} \Sigma e^{\frac{M_\lambda \varepsilon}{kT}}. \qquad \text{(XXXI, 1—3)}$$

Vom efectua însumarea în (XXXI, 1—3), observînd că numărul total de aranjamente este $(N + N_0)!/N_0!$. Totodată vom înlocui numărul M_λ prin media aranjamentelor de particule în celule $\frac{1}{2} z \frac{N^2}{N + N_0}$, z fiind numărul celulelor imediat vecine (indicele de coordinație). Rezultă astfel următoarea expresie a integralei de configurație :

$$Q_N = \frac{(N + N_0)!}{N!\, N_0!} v_f^N e^{\frac{zN^2\varepsilon}{2(N+N_0)kT}}. \qquad \text{(XXXI, 1—4)}$$

Acum putem trece la căutarea ecuației de stare, formînd, după regulile cunoscute, expresia presiunii p a fluidului, Astfel, logaritmînd acest rezultat și aplicînd la logaritmii factorialelor aproximația lui Stirling se obține :

$$\ln Q_N = (N+N_0)\ln(N+N_0) - N_0 \ln N_0 - N \ln N + N \ln v_f + \frac{z N^2 \varepsilon}{2(N+N_0)kT}.$$

Înlocuind produsul $(N + N_0)N_0$ în funcție de V și q, din relația (XXXI, 1—1) rezultă :

$$\ln Q_N = \frac{V}{q} \ln \frac{V}{q} - \frac{V - Nq}{q} \ln \frac{V - Nq}{q} - N \ln N + N \ln v_f + \frac{z N^2 \varepsilon q}{2 kT V}.$$

Derivînd în raport cu V și înmulțind rezultatul cu kT se obține expresia presiunii :

$$p = kT \frac{\partial \ln Q_N}{\partial V} = \frac{kT}{q} \left[- \ln \left(1 - \frac{Nq}{V} \right) - \frac{z\varepsilon}{2kT} \left(\frac{Nq}{V} \right)^2 \right]. \qquad \text{(XXXI, 1—5)}$$

Volumul liber fiind presupus dependent numai de temperatură, termenul care-l conține se anulează la derivare ca și $N \ln N$ în care figurează umărul constant N.

În figura XXXI—1 sînt trasate 3 izoterme deduse din (XXXI, 1—5). La temperaturi joase, curbele au forme sigmoide cu ramuri care corespund fazelor gazoase și condensate. La temperaturi ridicate, izoter-

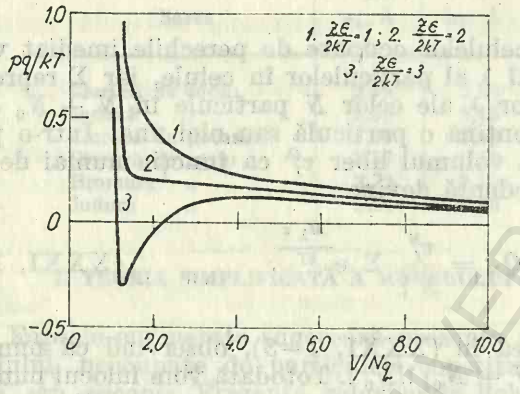


Fig. XXXI—1. — Izoterme calculate după modelul celular cu goluri.

mele au un mers monoton. Așa cum rezultă din forma izotermelor, mărimile critice de stare se obțin din condițiile :

$$\frac{\partial\left(\frac{pq}{kT}\right)}{\partial\left(\frac{V}{Nq}\right)} = 0, \qquad \frac{\partial^2\left(\frac{pq}{kT}\right)}{\partial\left(\frac{V}{Nq}\right)^2} = 0.$$

Punînd $\frac{V}{Nq} = x$, rezultă succesiv :

$$\frac{p_c q}{kT_c} = \ln\frac{x}{x-1} - \frac{z\varepsilon}{2kT_c}\frac{1}{x^2}; \quad \frac{1}{1-x} + \frac{z\varepsilon}{kT_c}\frac{1}{x^2} = 0,$$

$$\frac{2x-1}{(1-x)^2} - 3\frac{z\varepsilon}{kT_c}\frac{1}{x^2} = 0. \qquad \text{(XXXI, 1—6)}$$

Rezolvînd sistemul se obține pentru lichide moleculare, în care $z = 12$:

$$\frac{kT_c}{\varepsilon} = \frac{z}{4} = 3. \qquad \text{(XXXI, 1—7)}$$

Această valoare este prea mare față de valoarea experimentală, egală cu 1,3 pentru gazele rare. Neconcordanța este datorată aproximației introdusă în calcule considerînd volumul liber independent de densitate.

Pentru celelalte mărimi critice rezultă :

$$x = 2,\ V_c = 2Nq;\ p_c = 0{,}191\,\frac{kT_c}{q};\ p_c\,V_c = 0{,}382\,RT_c,$$

$$\frac{p_c V_c}{RT_c} = 0{,}382. \qquad \text{(XXXI, 1—8)}$$

Valoarea teoretică a raportului $\frac{p_c\ V_c}{RT_c}$ este destul de apropiată de valoarea găsită experimental pentru argon : 0,292.

2. TEORIA STRUCTURILOR SEMNIFICATIVE

Pentru a produce un gol, de dimensiuni moleculare într-un lichid, prin îndepărtarea unei molecule, trebuie să se cheltuiască o energie, egală cu energia de vaporizare. Această energie poate fi recuperată permiţînd golului să migreze la suprafaţa lichidului sau prin reîntoarcerea moleculei îndepărtate, la suprafaţa acestuia. Un gol de dimensiuni moleculare poate deci contribui la energia lichidului ca şi o moleculă de vapori. Numărul golurilor de dimensiuni moleculare pe unitatea de volum de lichid este echivalent cu un număr egal de molecule de vapori — de gaz. Într-un mol de lichid, acest număr este egal cu $\frac{N(V - V_s)}{V}$, V şi V_s fiind volumele molare ale lichidului şi solidului corespunzător. Admiţînd o distribuţie uniformă a golurilor, $\frac{NV_s}{V}$ din moleculele lichidului urmează să posede proprietăţi de solid. Lichidul cumulează astfel proprietăţi de gaz şi solid : sînt cele două structuri semnificative din a căror îmbinare rezultă faza lichidă.

Prezenţa golurilor în lichid nu conferă numai proprietăţi de gaz unei părţi din molecule ci produce o degenerare de poziţie moleculelor cu proprietăţi de solid, egală cu numărul golurilor vecine n_h înmulţit cu probabilitatea de interschimbare a poziţiei între moleculele şi golurile dintr-un mol. Dacă ε este energia de interschimbare, funcţia de partiţie, a lichidului devine [1] :

$$Z_N = \left[\left(N\,\frac{V - V_s}{V}\right)!\right]^{-1} [Z_s(1 + n_h\,e^{-\frac{\varepsilon}{kT}})]^{N\frac{V_s}{V}}\,Z_g^{N\frac{V - V_s}{V}}, \qquad \text{(XXXI, 2—1)}$$

unde Z_s şi Z_g sînt funcţiile de partiţie ale moleculei cu însuşiri de solid respectiv, de gaz. Pentru o distribuţie uniformă a golurilor :

$$n_h = z\,\frac{V - V_s}{V}. \qquad \text{(XXXI, 2—2)}$$

[1] H. Eyring, D. Henderson, B. J. Stover, E. Eyring, „Statistical Mechanics and Dynamics", New York, London, Sydney, 1964, p. 356. Acolo este dată şi bibliografia corespunzătoare

z fiind numărul de coordinaţie al reţelei, a cărui valoare se apropie de 12. Energia ε este presupusă proporţională cu energia de reţea E_s şi invers proporţională cu numărul golurilor n_h:

$$\varepsilon = a\frac{E_s}{n_h}, \qquad \text{(XXXI, 2—3)}$$

a fiind o constantă.

Pentru lichide formate din molecule monoatomice, funcţia de partiţie este de forma:

$$Z_N = \left[\left(N\frac{V-V_s}{V}\right)!\right]^{-1}\left[\frac{e^{\frac{E_s}{RT}}}{\left(1-e^{-\frac{\Theta}{T}}\right)^3}\left(1+n_h e^{-\frac{aE_s}{n_h RT}}\right)\right]^{N\frac{V_s}{V}}\cdot$$

$$\cdot\left[\left(\frac{2\pi m kT}{h^2}\right)^{3/2}(V-V_s)\right]^{N\frac{V-V_s}{V}} = \qquad \text{(XXXI, 2—4)}$$

$$= \left[\frac{e^{\frac{E_s}{RT}}}{\left(1-e^{-\frac{\Theta}{T}}\right)^3}\left(1+n_h e^{-\frac{aE_s}{n_h RT}}\right)\right]^{N\frac{V_s}{V}}\left[\left(\frac{2\pi m kT}{h^2}\right)^{3/2}\frac{eV}{N}\right]^{N\frac{V-V_s}{V}},$$

unde Θ reprezintă temperatura caracteristică Einstein, iar E_s energia de reţea, egală cu energia de sublimare. Termenul $\frac{eV}{N}$ provine din aplicarea aproximaţiei lui Stirling $x! = (x/e)^x$.

Parametrii care intervin în ecuaţie pot fi evaluaţi fie prin tratarea cuanto-mecanică a solidului, fie pe cale experimentală. Astfel, z şi a se pot determina din condiţia ca la punctul triplu observat, energia liberă să ajungă la valoarea minimă. Se admite, de asemenea, că mişcarea particulelor echivalente gazului îşi împarte volumul disponibil $V-V_s$.

În tabloul XXXI—3 sînt daţi parametrii elementelor inerte lichide[1], utilizaţi la calcularea datelor din tabloul XXXI—4, din care rezultă o bună concordanţă între datele experimentale şi cele calculate.

TABLOUL XXXI —3

Valorile parametrilor gazelor rare

Lichidul	E_s cal. mol^{-1}	V_s cm^3.mol^{-1}	Θ °K	z	a
Na	447,4	13,98	44,7	11	0,00802
Ar	1 888,6	24,98	60,0	10,80	0,00534
Kr	2 710,7	28,4	45,0	11,70	0,00580
Xe	3 897,7	36,5	39,2	12,27	0,005632

[1] E. I. Fuller, T. Ree, H. Eyring, *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.*, 45, 1594 (1959); H. Eyring, D. Henderson, B. J. Stover, E. M. Eyring, op. cit., p. 358.

TABLOUL XXXI–4

Proprietățile fizice ale lichidelor elementelor inerte

Lichidul	V_m cm³. mol⁻¹		V_b cm³. mol⁻¹		V_c cm³. mol⁻¹		P_c atm		T_c °K	
	calc.	exper.	calc.	exper.	calc.	exper.	calc.	exper.	calc.	exper.
Ne	16,43	16,15	17,17	16,80	47,11	41,74	29,12	26,86	46,29	44,47
Ar	28,90	28,03	29,33	28,69	83,68	75,26	42,93	48,00	149,7	150,66
Kr	33,11	34,13	—	—	88,32	—	69,68	54,24	208,33	210,6
Xe	42,30	42,68	—	—	113,52	113,8	74,89	58,2	287,8	289,8

Mărimile prevăzute în dreapta jos cu indicele m corespund temperaturii de topire, cu indicele b, temperaturii de fierbere, iar cele însemnate cu indicele c sînt mărimi critice.

Rezultate la fel de exacte se obțin pentru clorul lichid, a cărui funcție de partiție este:

$$Z_N = \left[\frac{e^{\frac{E_s}{RT}}}{(1-e^{-\frac{\Theta}{T}})^5} \left(1+n_h e^{-\frac{aE_s}{n_h RT}}\right) \right]^{N\frac{V_s}{V}} \times$$

(XXXI, 2–5)

$$\times \left[\left(\frac{2\pi m kT}{h^2} \right)^{3/2} \frac{8\pi^2 IkT}{2h^2} \frac{eV}{N} \right]^{N\frac{V-V_s}{V}} \left(\frac{1}{1-e^{-\frac{h\nu}{kT}}} \right)^N ,$$

în care partea solidului este tratată ca oscilator Einstein cu 5 grade de libertate, iar în partea gazului s-a prevăzut funcția de partiție pentru rotație: ultimul factor este datorat rotației interne a moleculei.

Teoria structurilor semnificative a fost extinsă la lichide ionice și metale lichide[1,2]. În lichidele ionice binare, parametrul n_h are valori de două ori mai mici decît la lichidele gazelor inerte, deoarece numai jumătate din volumul $V - V_s$ corespunde vacanțelor fiecărei specii ionice. Pentru lichidele gazelor inerte, energia de vaporizare se micșorează în proporția $\frac{V_s}{V}$. Acest raport nu mai este valabil pentru lichidele ionice binare deoarece într-una din cele trei dimensiuni, ionul pozitiv și ionul negativ sînt legați și pentru mișcare rămîn numai celelalte două dimensiuni. În felul acesta energia se micșorează invers proporțional cu $V^{2/3}$.

[1] C. M. Carlson, H. Eyring, T. Ree, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.*, 46, 333, 649 (1960)
[2] R. Vîlcu, C. Misdolea, *J. Chem. Phys.*, 45, 3414 (1966); 46, 906 (4967).

Conduși de asemenea considerații Carlson și colab. au formulat în felul următor funcția de partiție pentru halogenurile alcaline lichide:

$$Z_N = \left[\frac{e^{\frac{E_s}{2RT}\left(\frac{V}{V_s}\right)^{1/3}}}{\left(1-e^{-\frac{\Theta}{T}}\right)^3}\left(1+n_h e^{-\frac{aE_s}{n_h RT}\left(\frac{V}{V_s}\right)^{1/3}}\right)\right]^{2N\frac{V_s}{V}}\left[\left(\frac{2\pi m kT}{h^2}\right)^{3/2}\times\right. \quad \text{(XXXI, 2–6)}$$

$$\left.\times\frac{eV}{N}\frac{8\pi^2 IkT}{h^2}\frac{1}{1-e^{-\frac{h\nu}{kT}}}\right]^{N\frac{V-V_s}{V}}.$$

Rezultatele obținute aplicînd această teorie la clorura de potasiu, sînt redate în tabloul XXXI–5.

TABLOUL XXXI–5

Proprietățile fizice ale KCl lichidă (Carlson și colab.)

T_m, °K		V_m cm³·mol⁻¹		T_b, °K		V_b cm³·mol⁻¹		T_c, °K		V_c cm³·mol⁻¹		P_c atm	
calc.	exp.	calc.	exp.	calc.	exp.	calc.	exp.	calc.	exp.	calc.	exp.	calc.	exp.
1 023	1 049	49,06	48,80	1 684	1 680	71,20	—	3 092	—	432	—	135,5	—

$z = 6$; $V_s = 41{,}57$ cm³·mol⁻¹; $a = 0{,}03000$; $\Theta = 170$°K; $E_s = 54\,150$ cal·mol⁻¹; $I = 2{,}195 \cdot 10^{-36}$ g·cm².

Teoria s-a putut aplica cu aceeași acuratețe la metalele lichide.

3. TENSIUNEA SUPERFICIALĂ DUPĂ MODELE RETICULARE

Teoria structurilor semnificative a fost extinsă cu succes la elaborarea unei teorii a tensiunii superficiale. Admițînd că, la topire, creșterea de volum este cauzată de introducerea golurilor în sistem, fără o dilatare apreciabilă a parametrilor rețelei, se poate ușor deduce grosimea stratului molecular al unei structuri cubice compacte. Cum această structură poate fi raportată la o celulă unitară cubică cu fețe centrate, în care planele (111) sînt straturi cu pachetare compactă, distanța d dintre acestea este:

$$d = \frac{a}{\sqrt{3}}. \quad \text{(XXXI, 3–1)}$$

a fiind parametrul rețelei cubice cu fețe centrate, dat de expresia:

$$a = \left(\frac{4\,V_s}{N}\right)^{1/3}. \quad \text{(XXXI, 3–2)}$$

Deci, distanța d devine :

$$d = \frac{1}{\sqrt{3}}\left(\frac{4V_s}{N}\right)^{1/3} = 0{,}9165\left(\frac{V_s}{N}\right)^{1/3}. \qquad \text{(XXXI, 3—3)}$$

Această valoare reprezintă totodată volumul stratului superficial pe unitatea de arie. Tensiunea superficială este dată atunci de expresia :

$$\gamma = 0{,}9165\sum_i (G_{si} - G_l)\left(\frac{V_s}{N}\right)^{1/3}\frac{1}{V_i}, \qquad \text{(XXXI, 3—4)}$$

în care G_{si} este energia liberă molară a stratului superficial i, iar G_l a lichidului din interior; V_i este volumul molar al stratului i, iar $0{,}9165\left(\frac{V_s}{N}\right)^{1/3}\frac{1}{V_i}$ numărul de moli pe unitatea de arie din stratul i.

Pentru lichide formate din molecule monoatomice, energia G_{si} poate fi calculată din funcția de partiție (XXXI, 3—4) după metodele indicate în § X.4. În locul energiei E_s urmează să fie introdusă energia E_{si} care corespunde stratului i. Pentru determinarea acesteia este necesară cunoașterea densității în straturile $i-1$, i și $i+1$. Deoarece nu se cunoaște decît densitatea din interiorul lichidului, se aplică în acest scop o metodă iterativă. Nu vom descrie metoda iterativă utilizată [1].

Pentru determinarea volumului V_i se reprezintă energia A, obținută cu ajutorul ecuației (X, 3—15), în funcție de $\frac{V}{V_s}$: la punctul de minim al curbei corespunde volumul V_i.

Utilizînd datele din tabloul XXXI—3, s-au calculat valorile tensiuni superficiale a argonului, pentru mai multe temperaturi. Rezultatele sînt redate în tabloul XXXI—6. Diferențele dintre valorile calculate și experi-

TABLOUL XXXI —6

Tensiunea superficială a argonului

T, °K	V_i cm³·mol⁻¹	Contribuția straturilor de molecule			γ, dine. cm⁻¹		Diferență %
		1-ul strat	2-lea strat	3-lea strat	calc.	exper.	
83,85 (T_m)	28,90	87,16	12,84	0	13,78	13,5	2,07
85,5	29,08	86,45	13,55	0	13,43	13,1	2,52
87,29 (T_b)	29,33	85,87	14,13	0	13,02	12,6	3,33
90,0	29,80	85,35	14,65	0	12,22	11,9	2,69

mentale se mențin între limite acceptabile. De observat contribuția majoră a primului strat molecular la valoarea tensiunii superficiale.

[1] Pentru descrierea metodei : H. Eyring, D. Henderson, E. J. Stover, E. M. Eyring, op. cit., p. 420.

Teoria structurilor semnificative permite calcularea tot atît de exactă a tensiunii superficiale a lichidelor formate din molecule bi- şi poliatomice (N_2, CH_4). Se utilizează în acest scop funcţii de partiţie adecvate, care includ funcţiile de partiţie rotaţionale corespunzătoare.

Pentru calcularea tensiunii superficiale a lichidelor moleculare, Prigogine şi Saraga[1] au elaborat o metodă bazată pe modelul celular cu goluri. Admiţînd goluri în stratul superficial, a fost calculată tensiunea superficială a argonului lichid; valorile calculate concordă bine cu datele experimentale. Introducerea golurilor în teorie îmbunătăţeşte sensibil concordanţa dintre valorile teoretice şi cele experimentale, aşa cum o dovedeşte exemplul următor:

Tensiunea superficială a argonului γ (dine·cm^{-1}) la 85 °K:

calculată fără introducerea golurilor:	9,
calculată admiţînd goluri:	13,0,
valoarea experimentală:	13,2.

Între ultimele două valori, concordanţa este ireproşabilă.

Aşa cum se menţiona în § XXX, 2, modelul celular este încă mai bine adaptat tratării teoretice a *lichidelor ionice* decît a lichidelor moleculare. Înainte însă de a trece la partea teoretică propriu-zisă, vor fi prezentate principalele regularităţi pe care le urmează tensiunea superficială a lichidelor ionice.

Ecuaţia lui Eötvös (XXVIII, 3—7) se dovedeşte valabilă, în linii generale, şi pentru lichidele ionice. În figura XXXI—2 este reprezentată energia superficială molară în funcţie de temperatura absolută, pentru 12 halogenuri alcaline: cloruri, bromuri, şi ioduri de sodiu, potasiu, rubidiu şi cesiu[2]). Din figură rezultă că, pentru fiecare halogenură alcalină lichidă, energia superficială molară este funcţie liniară descrescătoare de temperatură, în acord cu cerinţele ecuaţiei lui Eötvös. Constanta k, dedusă din panta dreptelor este însă aşa cum s-a arătat mai înainte[3] cu mult mai mică — 0,7 — 0,9 dine. cm ·grad^{-1} — faţă de 2,1 dine ·cm · grad^{-1}, la lichidele moleculare. Valori deosebit de mici, 0,45 — 0,30 dine·cm·grad^{-1}, prezintă bromura de sodiu şi de rubidiu, iar iodura de potasiu, cea mai mare valoare 1,119 dine·cm · grad^{-1}. Luînd media tuturor constantelor se obţine: $k = 0{,}785$ dine ·cm ·grad^{-1}. Pen-

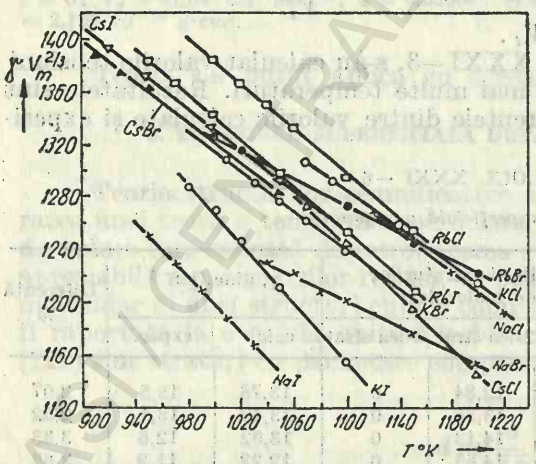


Fig. XXXI—2. — Energia superficială a unor halogenuri alcaline, în funcţie de temperatură.

[1] I. Prigogine, L. Saraga, *J. Chim. phys.*, 49, 399 (1952).

[2] Datele primare (tensiuni superficiale, densităţi) au fost luate din lucrările G. Janz, „Molten Salts Handbook", New York, London, 1967, p. 37, 80; S. Sternberg, M. Terzi, *Rev. roumaine Chim.*, 15, 527 (1970); 17, 1147 (1972); 18, 1319 (1973).

[3] M. Bloom, F. G. Davies, D. W. James, *Trans. Faraday Soc.*, 56, 1175 (1965).

tru lichidele ionice, ecuația (XXVIII, 3—7) poate fi scrisă deci sub forma:

$$\gamma V_m^{2/3} = 0{,}785\ (T_c - T - a),$$

în care în locul produsului Mv a fost introdusă notația V_m (volumul molecular); a este un parametru ajustabil care înlocuiește constanta 6 din ecuația (XXVIII, 3—7). Pentru determinarea acestuia pot fi utilizate datele critice [1]) și ale energiilor molare superficiale deduse din datele primare menționate. Se obțin valori cuprinse între 434 și 377. Dat fiind caracterul aproximativ al ecuației precedente, se poate reține valoarea rotundă $a = 400°K$, cînd rezultă pentru lichidele ionice următoarea versiune a ecuației lui Eötvös:

$$\gamma V_m^{2/3} = 0{,}785\ (T_c - T - 400). \qquad \text{(XXXI, 3—5)}$$

Tabloul XXXI—7 permite compararea valorilor energiei superficiale molare calculate după această ecuație cu valorile experimentale, pentru temperatura de 1 100°K. La halogenurile de sodiu, diferențele dintre valorile experimentale și calculate sînt mari. La celelalte halogenuri alcaline însă, aceste diferențe nu depășesc diferențele similare de la lichidele moleculare.

TABLOUL XXXI—7

Energiile superficiale molare la 1 100°K

Sarea	γ dine.cm^{-1}	d g. cm^{-3}	V cm^3	T_c, °K	$\gamma V_m^{2/3}$ dine. cm		Diferența %
					exper.	calc.	
NaCl	113,91	1,5420	37,90	9 400	1 285,0	1 491,5	+15,8
NaBr	94,87	2,2762	45,21	3 200	1 205,5	1 334,5	+10,5
NaI	72,99	2,5420	58,96	3 160	1 105,7	1 303,0	+16,4
KCl	94,84	1,4945	49,89	3 000	1 285,3	1 334,5	+ 3,7
KBr	82,07	2,0505	58,04	3 170	1 239,3	1 314,0	+ 6,0
KI	66,67	2,3061	71,90	2 980	1 154,0	1 161,8	+ 0,7
RbCl	88,22	2,1495	56,26	3 140	1 296,0	1 287,4	— 0,2
RbBr	79,13	2,560	64,60	3 130	1 274,0	1 279,6	— 0,4
RbI	68,17	2,6919	78,90	3 035	1 254,0	1 205,0	— 3,8
CsCl	77,14	2,3977	64,81	3 040	1 243,6	1 209,0	— 2,8
CsBr	71,70	2,8992	73,40	3 045	1 257,0	1 213,0	— 3,4
CsI	64,2	2,9378	88,33	3 020	1 253,0	1 193,0	— 5,0

Lichidele ionice nu verifică exact ecuația parachorului (XXVIII, 3—11) dedusă egalînd exponentul n din (XXVIII, 3—10) cu 1,2. Cu mult mai exactă pentru aceste lichide se dovedește expresia:

$$\gamma^{1/2} V_m = [P], \qquad \text{(XXXI, 3—6)}$$

[3]) G. Janz, op. cit., p. 94.

care se obține pentru $n=1,5$ în ecuația lui van der Waals (XXVIII, 3—10).

În tabloul XXXI—8 sînt redate valorile parachorului pentru două halogenuri alcaline lichide care verifică ireproșabil ecuația precedentă. Pe același interval de temperatură, KI și NaI lichide prezintă cele mai mari abateri (circa 2%) de la cerințele ecuației, pe cînd la celelalte halogenuri alcaline variațiile parachorului cu temperatura se mențin

TABLOUL XXXI—8

Valorile parachorului [P] pentru KCl și RbI lichide

T, °K	γ dine.cm^{-1} KCl	V_m cm^3	$[P]$	T, °K	γ dine.cm^{-1} RbI	V_m cm^3	$[P]$
1 075	98,65	49,40	490,7	950	79,79	74,17	661,3
1 100	96,72	49,89	490,6	975	77,92	74,92	661,3
1 125	94,80	50,37	490,5	1 000	76,35	75,68	661,3
1 150	92,87	50,88	490,3	1 025	74,78	76,46	661,2
1 175	90,95	51,39	490,1	1 050	73,21	77,26	661,0

între 0,2 — 0,4%, parachorul NaCl lichide acuzînd o ușoară creștere cu temperatura, iar al celorlalte halogenuri lichide, o ușoară diminuare.

Ecuația lui Stefan (XXVIII, 4—2) se dovedește valabilă și pentru lichidele ionice :

$$\frac{\lambda}{N^{1/3}\,\gamma\,V_m^{2/3}} = A_1, \qquad \text{(XXXI, 3—7)}$$

$$\frac{\lambda + \dfrac{RT}{2}}{N^{1/3}\gamma\,V_m^{2/3}} = A_2. \qquad \text{(XXXI, 3—8)}$$

ultima ecuație conține modificarea adusă de Harasima ecuației inițale a lui Stefan. Constantele A_1 și A_2 se deosebesc firește de cele obținute la lichide moleculare. Deoarece la vaporizarea halogenurilor alcaline lichide, vaporii rezultați sînt formați din molecule dimere, λ din ecuațiile precedente reprezintă căldura de vaporizare a dimerilor. Constantele A_1 și A_2 urmează să fie independente de natura lichidului. În tabloul XXXI—9 sînt date valorile constantelor A_1 și A_2 pentru temperaturi apropiate de temperatura de fuziune pentru care dispunem de căldurile de vaporizare necesare [1]. Din datele din tablou [2] rezultă că lichidele ionice îndeplinesc satisfăcător exigențelor ecuației lui Stefan. Modificarea adusă de Harasima ecuației lui Stefan nu este însoțită de îmbunătățirea sensibilă a rezultatelor.

[1] G. Janz, op. cit., p. 205.
[2] I. G. Murgulescu, M. Terzi, *Rev. roumaine Chim.*, **24**, 113 (1970).

TABLOUL XXXI —9

Constanta lui Stefan pentru cîteva lichide ionice

Sarea	T, °K	γ dine.cm^{-1}	V_m cm^3.mol^{-1}	λ cal.mol^{-1}	A_1	A_2
NaCl	1 073	113,98	37,55	42,600	16,52	16,95
NaBr	1 025	104,13	44,00	39,600	14,45	15,53
NaI	935	87,82	54,72	36,700	14,37	14,73
KCl	1 043	101,11	48,80	44,500	16,33	16,72
KBr	1 006	89,28	55,97	42,400	16,08	16,47
KI	958	79,11	67,92	42,200	15,89	16,23
RbCl	988	97,77	53,79	44,700	15,90	16,26
RbBr	953	89,04	60,86	42,700	15,38	15,70
RbI	913	81,80	73,09	43,000	14,90	15,22
CsCl	918	92,05	60,31	44,500	15,36	15,67
CsBr	904	86,17	67,94	40,500	13,99	14,30
CsI	894	78,17	81,63	43,700	14,72	15,04
					15,58	16,08

Asimilînd lichidele ionice cu reţelele cristaline, să procedăm la calculul tensiunii lor superficiale. În acest scop să considerăm secţionarea unui cilindru vertical de lichid, cu baza de 1 cm^3. Energia superficială a lichidului creşte atunci cu 2γ. Pentru un lichid ionic reprezentat printr-un electrolit binar, ca şi pentru cristalul polar corespunzător, această energie poate fi egalată cu potenţialul φ_n al ionului 1 de la suprafaţa reţelei, (fig. XXXI—3), raportat la suprafaţa medie $(r_a + r_c)^2$ a unui ion din reţea, în care r_a este raza anionului iar r_c, a cationului. Potenţialul φ_n

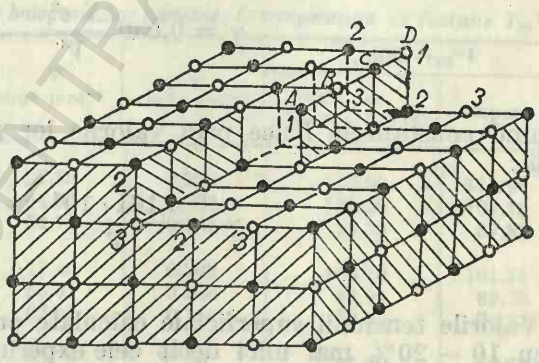


Fig. XXXI—3. — Pentru calculul potenţialului φ_n.

este dat de relaţia :

$$\varphi_n = \varphi_{12} + 2\varphi_{32} + \ldots = 0{,}0662 \frac{e^2}{r_a + r_c} \qquad \text{(XXXI, 3—9)}$$

în care e reprezintă sarcina electrică elementară. Din cauza compensării reciproce a acţiunii ionilor de semn opus, potenţialul are valoare mică. În aceste condiţii trebuie luate în considerare forţele de repulsie, deşi acţio-

nează numai la mici distanţe, forţele van der Waals şi forţele datorate polarizării ionilor de la suprafaţa lichidului. Se apreciază că aceste două din urmă sînt opuse şi de valori comparabile: rezultanta lor este deci nulă. Rămîne astfel de adus numai corecţia datorată repulsiei dintre ioni. Această corecţie a fost evaluată de Born şi Stern[1], admiţînd un potenţial de repulsie invers proporţional cu $(r_a + r_c)^9$. Trecînd peste detaliile de calcul[2] reţinem rezultatul:

$$\varphi_n = 0{,}0662 \frac{e^2}{r_a + r_c}(1 - 0{,}545) = 0{,}0301 \frac{e^2}{r_a + r_c}. \qquad \text{(XXXI, 3—10)}$$

Aşa cum se menţiona mai sus acest potenţial este egal cu 2 γ. Raportîndu-l la suprafaţa $(r_a + r_c)^2$, rezultă, pentru tensiunea superficială, expresia:

$$\gamma = 0{,}0150 \frac{e^2}{(r_a + r_c)^3}. \qquad \text{(XXXI, 3—11)}$$

Ea are dezavantajul că membrul al doilea nu depinde de temperatură: ecuaţia este valabilă numai la 0°K. Pentru a introduce sub formă implicită şi temperatura este suficient să se facă înlocuirea:

$$2N(r_a + r_c)^3 = V, \qquad \text{(XXXI, 3—12)}$$

V fiind volumul molecular al lichidului ionic. Ecuaţia precedentă ia atunci forma:

$$\gamma = 0{,}030 \frac{N e^2}{V}. \qquad \text{(XXXI, 3—13)}$$

Înlocuind constantele fizice prin valorile lor numerice, rezultă formula simplă:

$$\gamma = \frac{4{,}161 \cdot 10^3}{V}. \qquad \text{(XXXI, 3—14)}$$

Valorile tensiunii superficiale calculate cu ajutorul acestei formule sînt cu 10 — 20% mai mici decît cele experimentale. Modelul reticular simplu, nu descrie adecvat lichidul ionic. Este însă de mult cunoscut că modelul cu goluri este mult mai aproape de realitate. Pentru a ţine seama de existenţa golurilor ar urma să se corecteze atît ecuaţia (XXXI, 3—11) cît şi volumul molecular V, din care trebuie scăzut volumul golurilor.

---

[1] M. Born, O. Stern, *Berl. Akad. Ber.*, 1919, p. 901.

[2] Calculele sînt redate de A. Eucken, „Lehrbuch der chemischen Physik", II, 2, Leipzig, 1949, p. 1184.

Volumul golurilor V_g este dat, pentru cîteva halogenuri alcaline, prin raportul f:

$$\frac{V - V_s}{V_s} = \frac{V_g}{V_s} = f.$$

Deci, volumul V_c al lichidului fără goluri, devine:

$$V_c = V - V_g = V - f V_s \sim V - f V = V\ (1 - f). \quad \text{(XXXI, 3—15)}$$

În membrul al doilea al egalității, volumul V al solidului a fost înlocuit prin volumul lichidului, $\bar{V}$, eroarea comisă putînd fi neglijabilă. Ecuația (XXXI, 3—14) poate fi scrisă sub forma finală:

$$\gamma = \frac{4{,}161 \cdot 10^3}{V(1 - f)}, \quad \text{(XXXI, 3—16)}$$

f reprezentînd factorul de corecție. Acesta este cuprins între 0,15 — 0,25.

Pentru testarea ecuației (XXXI, 3—16) s-a ales temperatura de fuziune, la care structura lichidului se apropie mult de modelul reticular adoptat. Tabloul XXXI—10 permite compararea între valorile tensiunilor superficiale calculate cu ajutorul acestei ecuații și valorile experimentale. Factorul f a fost determinat experimental [1] numai pentru halogenurile de sodiu și potasiu. Pentru celelalte halogenuri au fost utilizate valorile rotunjite, valabile pentru halogenurile corespunzătoare de potasiu. Avînd în vedere caracterul aproximativ al modelului fizic pus la baza calculelor și incertitudinea factorului de corecție f, o concordanță mai bună între valorile calculate și experimentale ale tensiunii superficiale nu era de așteptat.

TABLOUL XXXI—10

Tensiunile superficiale ale halogenurilor alcaline, la temperatura de fuziune T_m [2]

Halogenura	T_m, °K	V cm³ · mol⁻¹	f cm³ · mol⁻¹	γ, dine · cm⁻¹	
				calc. ec. (XXXI, 3—16)	exper.
NaCl	1 073	37,55	0,256	148,90	113,98
NaBr	1 023	44,00	0,224	121,50	104,13
NaI	935	54,72	0,186	93,30	87,82
KCl	1 043	48,40	0,202	106,70	101,11
KBr	1 008	55,97	0,166	89,06	89,28
KI	958	67,93	0,150	72,32	79,11
RbCl	988	53,79	0,20	96,62	97,77
RbBr	953	60,86	0,16	81,41	89,04
RbI	914	73,09	0,15	67,00	81,80
CsCl	918	60,31	0,20	86,14	92,95
CsBr	909	67,94	0,16	72,81	86,18
CsI	894	81,63	0,15	60,00	78,17

[1] J. O'M. Bockris, A. Pilla, J. L. Barton, *Rev. roumaine Chim.*, VII, 59 (1962); G. Janz, op. cit., p. 46—47.

[2] I. G. Murgulescu, M. Terzi, *Rev. roumaine Chim.* (op. cit.).

4. PRESIUNEA INTERNĂ ÎN LICHIDELE IONICE

Presiunea internă P_i a lichidelor ionice se poate deduce din ecuația de stare (XXX, 2—18) în care, neglijînd presiunea aplicată, presiunea P poate fi identificată fără eroare sensibilă, cu P_i.

De asemenea, presiunea internă poate fi calculată din relația[1]:

$$P_i = \frac{\lambda}{\nu V_m}, \qquad \text{(XXXI, 4—1)}$$

în care λ este căldura de vaporizare a dimerilor iar V_m volumul molar al lichidului; ν reprezintă numărul ionilor în care disociază molecula de lichid.

Eliminînd căldura de vaporizare λ între ecuațiile (XXXI, 3—7) și (XXXI, 4—1) rezultă ecuația:

$$P_i = A_1 \frac{N^{1/3}\gamma}{\nu V^{1/3}}; \qquad \text{(XXXI, 4—2)}$$

care permite evaluarea presiunii interne din tensiunea superficială a lichidului.

În tabloul XXXI—11 sînt date valorile presiunii interne din cîteva halogenuri alcaline lichide[1], la temperatura de topire calculate după formulele (XXX, 2—18), (XXXI, 4—1) și (XXXI, 4—2) în care $\nu = 2$

TABLOUL XXXI—11

Presiunile interne ale unor halogenuri alcaline la temperatura de fuziune T_m

Halogenura	T_m, °K	P_i, atm. cm^{-2}		
		Ecuația (XXX,2—18)	Ecuația (XXXI,4—1)	Ecuația (XXXI,4—2)
NaCl	1 073	21 360	23 390	23 518
NaBr	1 023	17 230	18 580	18 659
NaI	935	12 670	13 850	13 904
KCl	1 043	18 110	18 790	18 905
KBr	1 008	15 740	15 630	15 703
KI	958	12 940	12 850	12 878
RbCl	988	17 700	17 150	17 226
RbBr	953	15 260	14 480	14 544
RbI	913	11 690	12 090	12 159
CsCl	918	15 070	15 170	15 225
CsBr	909	14 230	12 320	11 549
CsI	894	11 470	11 550	11 097

Constanta A_1 a fost luată din tabloul XXXI—9.

Presiunile interne, calculate din cele trei ecuații, concordă satisfăcător între ele. Valorile lor sînt deosebit de mari: între 10 000 și 20 000 atm·cm^{-2}.

[1] I. G. Murgulescu, *Rev. roumaine Chim.*, **15**, 1463 (1970).

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Capitolul XXXII

MODELUL TUNEL

Modelul tunel, imaginat de Barker [1], oferă o structură suficient de regulată pentru a permite descrierea unui lichid, în care însă dezordinea este mai profundă decît în modelul celular cu goluri.

Pentru concretizarea modelului, să considerăm un set de mărgele sferice, înşirate pe o sîrmă întinsă, pe care ele pot luneca liber. Sistemul poate fi asimilat cu un fluid *unidimensional* format din molecule sferice rigide. Mărgelele pot lua orice poziţie pe sîrmă, distanţa dintre două mărgele neputînd fi însă mai mică decît diametrul lor. Să ne imaginăm un număr de asemenea şiraguri de mărgele aşezate paralel, păstrînd între sîrme adiacente distanţe ceva mai mari decît diametrul mărgelelor, pentru ca acestea să poată luneca liber pe sîrmă. Capetele sîrmelor formează o reţea plană. Pachetarea cea mai densă se obţine cînd capetele sîrmelor constituie o structură bidimensională în care fiecare sîrmă este înconjurată simetric de şase sîrme vecine. Mărgelele de pe o sîrmă dată se mişcă ca într-un fel de *tunel* ai cărui pereţi sînt formaţi de mărgelele de pe cele şase sîrme vecine. Tunelele sînt analoage celulelor din modelul celular. În loc de o moleculă într-o celulă, avem acum un şir liniar de molecule într-un tunel. Dezordinea esenţială se produce în model prin aceea că poziţiile mărgelelor de pe diferitele sîrme sînt independente.

Să îndepărtăm acum una din sîrme, lăsînd însă mărgelele în poziţiile lor. Mişcarea acestora de-a lungul tunelului rămîne aproape nealterată, ea fiindu-le limitată la o mişcare unidimensională de către mărgelele de pe sîrmele vecine. Dar ele vor putea să efectueze acum şi vibraţii *transversale* pe axa tunelului, de mică amplitudine, evident. Mişcările transversale şi logaritudinale vor fi aproape independente.

Vom dezvolta modelul tunel numai pentru molecule sferice, rigide. Volumul lichidului V este împărţit, în acest scop, într-un număr K de cilindri hexagonali, aranjaţi într-o structură compactă. Aria secţiunii fiecărui cilindru este egală cu $\frac{\sqrt{3}}{2} r^2$, r fiind distanţa dintre centrele cilindrilor adiacenţi. Volumul care revine unei molecule este dat atunci de relaţia :

$$\frac{V}{N} = \frac{\sqrt{3}}{2} l r^2, \qquad \text{(XXXII, 1—1)}$$

l fiind distanţa medie, de-a lungul tunelului, dintre molecule iar V, volumul molar. Dacă M este numărul moleculelor dintr-un cilindru de lungime Ml, numărul total de molecule $N = MK$. Ţinînd seamă de aceste date,

[1] J. A. Barker, *Australian J. Chem.*, **13**, 187 (1960); J. A. Barker, op. cit., p. 42.

integrala de configurație este:

$$Q_N = \frac{1}{N!}\left[\frac{N!}{(M!)^K}\right] A_f^N \left[\int_0^{lM} \cdots \int_0^{lM} e^{-\frac{U}{kT}}\, dz_1\, dz_2 \ldots dz_M\right]^K, \qquad \text{(XXXII, 1—2)}$$

unde U este energia potențială a unui sistem unidimensional de M molecule pe lungimea Ml, iar A_f reprezintă *suprafața liberă*. Energia U ia valoarea ∞ cînd $z_i - z_j < \sigma$ pentru oricare i și j și valoarea zero cînd $z_i - z_j > \sigma$ (σ este diametrul molecular). Factorul $\frac{N!}{(M!)^K}$ este egal cu numărul de moduri în care se distribuie cele N molecule astfel ca fiecărui cilindru să-i revină cîte M.

Integralele din (XXXII, 1—2) sînt strîns legate de integrala de configurație $Q(M, lM)$ a unui sistem unidimensional de M molecule pe lungimea Ml:

$$Q(M, lM) = \frac{1}{M!}\int_0^{lM} \cdots \int_0^{lM} e^{-\frac{U}{kT}}\, dz_1 \ldots dz_M. \qquad \text{(XXXII, 1—3)}$$

Pentru sfere rigide [1]

$$Q(M, lM) = e^N\, (l - \sigma)^N. \qquad \text{(XXXII, 1—4)}$$

Introducînd acest rezultat în (XXXII, 1—2) se obține:

$$Q_N = e^N\, (l - \sigma)^N\, A_f^N. \qquad \text{(XXXII, 1—5)}$$

La densitățile mici din gazele rarefiate σ poate fi neglijat față de l și ecuația precedentă devine:

$$Q_N = e^N\, l^N\, A_f^N = e^N\, l^N \left(\frac{\sqrt{3}}{2}\, r^2\right)^N = e^N \left(\frac{V}{N}\right)^N. \qquad \text{(XXXII, 1—6)}$$

Se regăsește expresia valabilă pentru gazele perfecte.

Pentru densitățile mari din lichide, vom considera următoarea aproximație pentru aria liberă:

$$A_f = \pi(r - \sigma)^2. \qquad \text{(XXXII, 1—7)}$$

Introducînd-o în (XXXII, 1—5) rezultă:

$$Q_N = [\pi\, (r - \sigma)^2\, (l - \sigma)\, e]^N. \qquad \text{(XXXII, 1—8)}$$

Este ușor de verificat că integrala Q_N ia valoarea maximă cînd $r = l$. Atunci:

$$r = l = \left(\frac{2V}{N\sqrt{3}}\right)^{1/3}. \qquad \text{(XXXII, 1—9)}$$

[1] J. A. Barker, op. cit., p. 104.

Pentru a obține expresia presiunii, formăm logaritmul integralei de configurație:

$$\ln Q_N = N \ln \pi + 2N \ln (r - \sigma) + N \ln (l - \sigma) + N.$$

Derivînd în raport cu V, rezultă:

$$\frac{\partial \ln Q_N}{\partial V} = 2N \frac{1}{r - \sigma} \frac{\partial r}{\partial V} + N \frac{1}{l - \sigma} \frac{\partial l}{\partial V}$$

sau, ținînd seamă de (XXXII, 1—9):

$$\frac{\partial \ln Q_N}{\partial V} = \frac{N}{V} \frac{1}{1 - \frac{3^{1/6}}{2^{1/3}} \left(\frac{V_0}{V}\right)^{1/3}},$$

unde $V_0 = N\sigma^3$. Pentru presiune se obține astfel următoarea expresie:

$$p = \frac{NkT}{V} \frac{1}{1 - \frac{3^{1/6}}{2^{1/3}} \left(\frac{V_0}{V}\right)^{1/3}} \qquad \text{(XXXII, 1—10)}$$

sau:

$$pV \left[1 - \frac{3^{1/6}}{2^{1/3}} \left(\frac{V_0}{V}\right)^{1/3}\right] = RT. \qquad \text{(XXXII, 1—11)}$$

Ar fi interesant să se verifice ecuația de stare rezultată, formînd coeficienții de dilatare la cîteva lichide moleculare și comparînd valorile calculate cu datele experimentale.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Capitolul XXXIII

FENOMENE DE TRANSPORT ÎN LICHIDE

Dintre fenomenele de transport în lichide, de o deosebită atenţie s-a bucurat viscozitatea, pentru a cărei măsură au fost dezvoltate tehnici experimentale exacte şi aparate ingenioase. Bogăţia şi precizia datelor experimentale acumulate a stimulat elaborarea a numeroase teorii privind viscozitatea lichidelor. De aceea, dintre fenomenele de transport în lichide, viscozitatea formează principalul conţinut al acestui capitol.

Ca şi în gaze, forţa care solicită un strat de lichid care se mişcă cu viteză relativă constantă faţă de un strat adiacent, este proporţională cu suprafaţa acestuia şi cu gradient de viteză $\frac{du}{dz}$, normal pe direcţia de mişcare. Acest enunţ constituie legea lui Newton privitoare la viscozitate. Pentru unitatea de suprafaţă, forţa de frecare f este dată de ecuaţia (III, 2—1):

$$f = -\eta \frac{du}{dz},$$

în care factorul de proporţionalitate η reprezintă *coeficientul de viscozitate*. Valoarea reciprocă φ a viscozităţii este numită *fluiditate*:

$$\varphi = \frac{1}{\eta},$$

iar raportul dintre viscozitatea şi densitatea lichidului ρ se numeşte *viscozitate cinematică*.

Spre deosebire de coeficienţii de viscozitate ai gazelor, coeficienţii de viscozitate ai lichidelor scad sensibil cînd temperatura lichidelor creşte. De aceea, valabilitatea ecuaţiilor şi teoriilor viscozităţii lichidelor se apreciază după exactitatea cu care redau variaţia viscozităţii cu temperatura. Cea mai mare parte din ecuaţiile viscozităţii lichidelor sînt rezultatul nemijlocit al unor teorii ale viscozităţii şi vor fi prezentate în legătură cu aceste teorii. Sînt însă şi cîteva ecuaţii empirice, de reală utilitate, pe care urmează să le considerăm mai întîi.

1. ECUAŢII EMPIRICE ALE VISCOZITĂŢII LICHIDELOR

Pentru a reda variaţia coeficientului de viscozitate cu temperatura absolută, Arrhenius[1] şi de Guzman[2] au propus, independent unul de

[1] S. Arrhenius, *Medel. Vetenskapsakad. Nobelinst.*, 3, (1913).
[2] J. de Guzman, *An. Soc. espan. fis. quim.*, 11, 303 (1913).

celălalt, ecuația exponențială:

$$\eta = A\, e^{\frac{B}{RT}}, \qquad \text{(XXXIII,1—1)}$$

în care A și B sînt constante, ultima avînd dimensiunile unei energii. Din tabloul XXXIII—1 se poate aprecia exactitatea cu care ecuația lui de Guzman redă datele experimentale [1]. Așa cum rezultă din legea lui Newton, coeficientul de viscozitate are dimensiunea $M\,L^{-1}\,T^{-1}$ și unitatea sa în sistemul C.G.S. numită *poise*, reprezintă $g \cdot cm^{-1} \cdot s^{-1}$. Fiind prea mare, se preferă să se exprime coeficienții de viscozitate în centi- sau milipoise.

TABLOUL XXXIII—1

Viscozitatea tetraclorurii de carbon

$A = 1{,}664 \cdot 10^{-4}$ g.cm^{-1}.s^{-1}; $B = 2\,375$ cal.grad.mol^{-1}

T, °C	η, centipoise	
	exper.	calc. (XXXIII, 1—1)
0	1,350	1,310
10	1,140	1,131
20	0,975	0,980
30	0,850	0,858
40	0,751	0,757
50	0,670	0,672
60	0,602	0,602
70	0,539	0,540

Ecuația (XXXIII, 1—1) nu se aplică la lichidele polare. La unele lichide, chiar nepolare, ecuația nu redă cu fidelitate datele experimentale. Totuși ea a fost aplicată cu succes la numeroase lichide atît moleculare cît și ionice sau metalice.

În tabloul XXXIII—2 sînt redați *coeficienții de viscozitate* ai cîtorva lichide și constantele corespunzătoare din ecuația (XXXIII, 1—1).

O altă ecuație a viscozității, caracterizată printr-o remarcabilă simplitate, este ecuația lui Batschinski [2]:

$$\eta = \frac{c}{v - \omega}, \qquad \text{(XXXIII, 1—2)}$$

TABLOUL XXXIII—2

Viscozitățile η ale cîtorva lichide și constantele din ecuația (XXXIII, 1—1)

Lichidul	η, centipoise la 298,1 °K	$A \cdot 10^2$ centipoise	B cal. mol^{-1}	Lichidul	η, centipoise la 298,1 °K	$A \cdot 10^2$ centipoise	B cal.mol^{-1}
Br_2	0,955	4,92	1 758	C_6H_6	0,606	0,4915	2 850
CS_2	0,3636	4,743	1 207	CH_3OH	0,556	0,865	2 465
CH_3Cl	0,55	5,64	1 350	C_2H_5OH	1,10	0,465	3 225
CCl_4	0,921	1,664	2 375	nC_3H_7OH	1,98	0,146	4 270
$C_2H_2Cl_4$	1,64	1,047	2 900	CH_3CO_2H	1,15	1,305	2 650
$(CH_3)_2CO$	0,316	2,12	1 000	$C_6H_5CH_3$	0,554	1,515	2 130
n-C_5H_{12}	0,2294	1,793	1 510	$C_6H_5NO_2$	1,87	1,10	3 040
n-C_6H_{14}	0,312	8,65	2 465	$C_6H_5NH_2$	3,66	0,0656	5 330

[1] E. A. Moelwyn,-Hughes, op. cit., p. 695.
[2] A. J. Batschinski, *Z. phys. Chem.*, **84**, 643 (1913).

în care v este volumul specific, iar c şi ω sînt două constante care depind de natura lichidului. Semnificarea constantei ω, numită *volum specific limită*, rezultă imediat: cînd v tinde spre ω, viscozitatea devine infinită, adică lichidul se solidifică. Volumul specific limită reprezintă deci volumul părţii rigide din lichid, iar dferenţa $v - \omega$ a fi volumul liber, disponibil pentru curgerea vîscoasă. Constanta c are dimensiunile: viscozitate $\times$ $\times$ volum.

Înmulţind numărătorul şi numitorul ecuaţiei (XXXIII, 1—2) cu masa moleculară se obţine ecuaţia lui Batschinski, exprimată în mărimile moleculare corespunzătoare:

$$\eta = \frac{C}{V - \Omega}, \qquad \text{(XXXIII, 1—3)}$$

pe care o vom prefera adesea în cele ce urmează.

De observat că ecuaţia lui Batschinski nu redă explicit variaţia coeficientului de viscozitate cu temperatura ci numai sub forma implicită a variaţiei volumului specific v sau a volumului molar V.

Scriind ecuaţia (XXXIII, 1—2) sub forma:

$$v = \omega + \frac{c}{\eta} = \omega + c\varphi \qquad \text{(XXXIII, 1—4)}$$

şi purtînd, într-un sistem de două axe rectangulare, fluiditatea pe abscise şi volumul specific pe ordonate, trebuie să se obţină, pentru diferitele lichide, linii drepte ai căror coeficienţi unghiulari dau constantele c, iar ordonatele lor la origine, volumele specfice limită, ω. Această cerinţă a fost verificată de Batschinski la 87 de lichide moleculare, ale căror viscozităţi fuseseră determinate experimental de Thorpe şi Rodger [1]. Cu puţine şi nesemnificative abateri, ecuaţia sa s-a dovedit perfect valabilă. Redăm în figura XXXIII—1 cîteva din numeroasele reprezentări care confirmă valabilitatea ecuaţiei. Spre exemplificare, în tabloul XXXIII—3 sînt redaţi, în funcţie de temperatură, coeficienţii de viscozitate ai acetatului de etil, găsiţi experimental şi calculaţi cu ajutorul ecuaţiei lui Batschinski. Concordanţa dintre valorile calculate şi datele experimentale nu lasă nimic de dorit.

În tabloul XXXIII—4 sînt redate, din lucrarea lui Batschinski, valorile celor două constante ω şi c, pentru cîteva lichide moleculare.

---

[1] S. Thorpe, Rodger, *Phil. Trans.*, A, 135, 374 (1894); 189, 71 (1897).

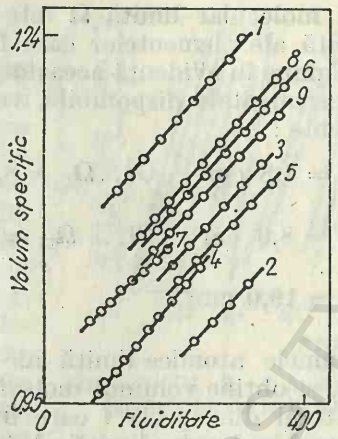


Fig. XXXIII—1. — Dependența fluidității de volumul specific limită pentru cîteva lichide moleculare.

1. C_6H_6 ; 2. HCO_2CH_3 ; 3. $HCO_2C_2H_5$; 4. $H_3C\text{-}CO_2H$
5. $H_3C\text{-}CO_2CH_3$; 6. $H_3CCO_2C_2H_5$; 7. CCl_4 ;
8. $HCO_2C_3H_7$; 9. $H_3C\text{-}CH_2\text{-}CO_2CH_3$

TABLOUL XXXIII—3

Viscozitatea acetatului de etil : $\omega = 0{,}9835$ cm³, $c = 5{,}68 \cdot 10^{-4}$ poise·cm³

T, °C	v, cm³	η, centipoise		T, °C	v, cm³	η, centipoise	
		exper.	calc. ec. (XXXIII, 1—2)			exper.	calc. ec. (XXXIII, 1—2)
0	1,0818	0,578	0,578	70	1,1939	0,270	0,270
10	1,0959	0,307	0,505	77,7	1,2085	0,252	0,252
20	1,1105	0,449	0,447	99,6	1,2535	0,209	0,210
30	1,1255	0,401	0,400	128,0	1,3223	0,168	0,168
40	1,1413	0,360	0,360	151,9	1,3936	0,139	0,138
50	1,1579	0,326	0,326	163,7	1,4361	0,126	0,126
60	1,1753	0,296	0,296	153,0	1,5179	0,106	0,106

TABLOUL XXXIII—4

Constantele ω, c pentru cîteva lichide moleculare

Lichidul	ω, cm³	$c \cdot 10^6$ poise. cm³	Lichidul	ω, cm³	$c \cdot 10^6$ poise. cm³
Iodură de metil	0,3804	284	Acetat de propil	1,0245	585
Iodură de etil	0,4571	348	Acetaldehidă	1,0449	544
Iodură de propil	0,5196	394	Benzen	1,0476	581
Iodură de izopropil	0,5285	400	Toluen	1,0575	570
Tetraclorură de carbon	0,5782	475	Acetonă	1,0698	600
Cloroform	0,5875	475	Ortoxilen	1,0699	381
Bromură de etil	0,5955	399	Paraxilen	1,0744	549
Bromură de propil	0,6545	445	Eter etilic	1,1585	571
Sulfură de carbon	0,6642	477	Izopren	1,2322	557
Tiofen	0,8587	533	Heptan	1,3028	654
Formiat de metil	0,8703	543	Izoheptan	1,3031	639
Acid acetic	0,9015	638	Izohexan	1,3057	640
Acetat de metil	0,9308	534	Hexan	1,3143	647
Formiat de etil	0,9429	567	Pentan	1,3331	612
Acetat de etil	0,9835	568	Izopentan	1,3390	615

Volumul molecular limită Ω este aditiv și se compune din suma volumelor limită ale elementelor care formează molecula.

Pentru a pune în evidență această proprietate, Batschinski a dedus, din datele experimentale disponibile, volumele atomice limită ale următoarelor elemente:

$H \ldots \Omega_H = 4{,}8\ cm^3$ $C \ldots \Omega_C = 8{,}8\ cm^3$ $Br \ldots \Omega_{Br} = 24{,}8\ cm^3$

$O \ldots \Omega_O = 8{,}6\ cm^3$ $Cl \ldots \Omega_{Cl} = 19{,}2\ cm^3$ $I \ldots \Omega_I = 32{,}0\ cm^3$

$S \ldots \Omega_S = 19{,}0\ cm^3$

Însumînd volumele atomice limită ale elementelor ce constituie molecula de lichid, se obține volumul molecular limită: $\Omega = \Sigma\, n_i \Omega_i$, n_i fiind numărul de atomi din specia i care intră în formarea moleculei. Spre exemplu, volumul molecular limită al bromurii de propil, $\Omega = 7\,\Omega_H + 3\Omega_C + \Omega_{Br} = 30{,}1 + 26{,}4 + 24{,}8 = 81{,}3$, în bun acord cu cel ce rezultă din ecuația lui Batschinski: $\Omega = \omega M = 0{,}6545 \times 123 = 80{,}5$, M fiind greutatea moleculară a lichidului, egală cu 123 în cazul dat.

TABLOUL XXXIII–5

Volumul molar limită al cîtorva lichide moleculare

Lichidul	M	ω, cm³	Ω, cm³ exper.	Ω, cm³ calc.	Lichidul	M	ω, cm³	Ω, cm³ exper.	Ω, cm³ calc.
Pentan	72,15	1,3331	96,19	95,6	Acetonă	58,08	1,0698	62,1	60,8
Hexan	86,18	1,3143	113,3	113,0	Formiat de metil	60,0	0,8703	52,2	52,0
Benzen	78,11	1,0476	81,8	78,6	Formiat de etil	74,0	0,9429	69,8	69,4
Cloroform	119,39	0,5875	70,1	70,7	Acetat de etil	88,1	0,9835	86,6	86,8
Tetraclorură de carbon	53,84	0,5782	88,95	85,6	Tiofen	84,14	0,8581	72,2	71,4

Din exemplele date în tabloul XXXIII–5 rezultă indubitabil aditivitatea volumului molecular limită Ω. Totodată, constanta Ω putînd fi evaluată direct din mărimi atomice și moleculare, mai rămîne un singur parametru ajustabil în ecuația lui Batschinski a cărui valoare urmează să fie dedusă din date experimentale: constanta c. Prin reducerea numărului parametrilor ajustabili, crește valoarea teoretică și practică a ecuației.

Ecuația lui Batschinski poate fi aplicată și la lichidele ionice[1]. Dacă într-un sistem de două axe rectangulare se reprezintă fluiditatea $\frac{1}{\eta}$ ca funcție de volumul specific v, se obține, pentru fiecare lichid, o

[1] I. G. Murgulescu, S. Sternberg, „Euratom. Discussion on Molten Salts", University of Liege, Belgium, 1964.

dreaptă caracteristică, în perfect acord cu exigențele ecuației (XXXIII,1—2). În figura XXXIII—2 se pate vedea această regularitate pentru mai multe lichide ionice a căror viscozitate a fost studiată în ultimul timp.

Pentru a da o idee despre perfecta aplicabilitate a ecuației lui Batschinski la viscozitatea lichidelor ionice, reproducem în tabloul XXXIII—6 datele privind viscozitatea clorurii de potasiu lichidă. Diferențele dintre valorile experimentale ale coeficienților de viscozitate și valorile calculate din ecuația (XXXIII, 1—2) nu depășesc limita erorilor experimentale.

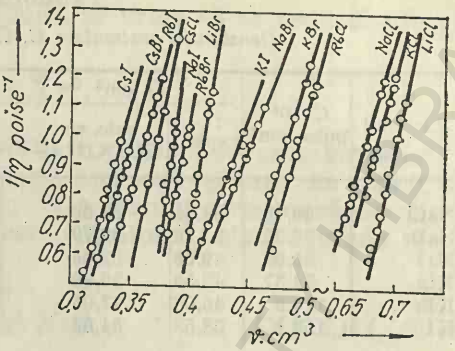


Fig. XXXIII—2. — Aplicarea ecuației lui Batschinski la lichide ionice.

Ca și pentru lichidele moleculare, volumul limită are caracter aditiv : el se compune din suma volumelor indisponibile pentru mișcarea ionilor în fenomenul de curgere vîscoasă. Pentru fiecare ion din lichid, acest volum poate fi aproximat prin volumul cubului de latură egală cu diametrul ionului[1]. Însemnînd cu r_A și r_C razele anionului și respectiv cationului, $\Omega_{calc.}$ urmează să fie dat de relația :

$$\Omega_{calc.} = 8N\,(r_A^3 + r_C^3). \qquad \text{(XXXIII, 1—5)}$$

În tabloul XXXIII—7 sînt redate valorile constantelor C și Ω pentru cîteva lichide ionice [2]. Pentru a calcula volumele molare limită au fost utilizate razele ionice după Pauling. Ultimele două coloane din tablou pun în evidență aditivitatea volumului molar limită. Diferențele dintre valorile calculate cu ajutorul ecuației (XXXIII, 1—5) și cele deduse din (XXXIII, 1—3) nu depășesc erorile experimentale inerente măsurătorilor la temperaturi ridicate.

TABLOUL XXXIII—6

Coeficienții de viscozitate ai KCl

$\omega = 0{,}5712\ cm^3 \cdot g^{-1}$; $c = 99{,}75 \cdot 10^{-5}$ poise $\cdot cm^3$

T, °K	v, cm^3	η, 10^2 poise	
		exper.	calc. ec. (XXXIII, 1—2)
1 056,4	0,6577	1,172	1,153
1 068,5	0,6610	1,115	1,111
1 080,7	0,6640	1,069	1,075
1 093,6	0,6674	1,030	1,037
1 134,1	0,6782	0,926	0,932
1 158,0	0,6846	0,881	0,880
1 172,6	0,6886	0,846	0,850
1 201,9	0,6967	0,804	0,795

[1] I. G. Murgulescu, Ștefania Zuca, *Z. phys. Chem.*, **218**, 379 (1961) ; **222**, 300 (1963).

[2] I. G. Murgulescu, *J. Chim. phys. et phys. chimie biolog.*, Num. spec., oct. 1969, p.45.

TABLOUL XXXIII–7

Constantele moleculare C, Ω pentru cîteva lichide ionice

Lichidul	$C \cdot 10^3$ poise·cm³	Ω, cm³ exper.	Ω, cm³ calc. ec. (XXXIII,1–5)	Lichidul	$C \cdot 10^3$ poise·cm³	Ω, cm³ exper.	Ω, cm³ calc. ec. (XXXIII, 1–5)
NaCl	49,43	34,45	32,69	RbCl	94,32	40,30	44,18
NaBr	86,22	37,76	39,79	RbBr	162,26	50,84	51,42
NaI	85,95	49,06	52,66	RbI	137,44	63,75	64,16
KCl	74,37	42,59	39,89	CsCl	89,06	53,82	51,82
KBr	114,8	46,08	47,05	CsBr	182,8	60,50	58,97
KI	152,4	58,53	64,69	CsI	159,1	71,96	68,71

TABLOUL XXXIII–8

Coeficienţii de viscozitate ai argintului lichid
$\omega = 0{,}09981\ cm^3 \cdot g^{-1}$; $c = 2{,}959 \cdot 10^{-4}$ poise·cm³

T, °C	v, $cm^3 \cdot g^{-1}$	η, centipoise exper.	η, centipoise calc. ec. (XXXIII, 1–2)
960,5	0,10752	3,84	3,84
1 000	0,10787	3,66	3,67
1 100	0,10905	3,19	3,20
1 200	0,11025	2,83	2,83
1 300	0,11136	2,59	2,56

Ecuaţia lui Batschinski poate fi extinsă cu succes şi la lichidele metalice[1]. Redăm, ca exemplu, în tabloul XXXIII–8, coeficienţii de viscozitate ai argintului lichid determinaţi experimental şi calculaţi cu ajutorul ecuaţiei (XXXIII, 1–2). Concordanţa dintre valorile calculate şi datele experimentale este ireproşabilă.

Valabilitatea ecuaţiei lui Batschinski pentru lichidele metalice reiese imediat din figura XXXIII–3, întocmită în acelaşi mod ca şi figura XXXIII–2.

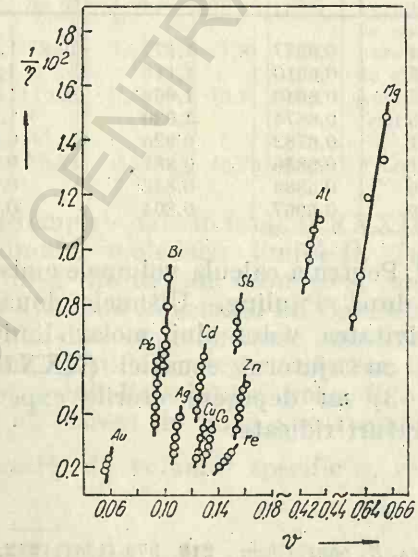


Fig. XXXIII–3. — Aplicarea ecuaţiei lui Batschinski la lichide metalice.

[1] I. G. Murgulescu, Marilena Şerban, *Rev. roumaine Chim.*, **17**, 431 (1972).

BCU IAŞI / CENTRUL UNIVERSITAR

Aditivitatea volumului molar limită ar urma să se reducă acum la relaţia :

$$\Omega_{calc.} = 8\,N\,r^3,$$

r fiind raza atomului metalic. În realitate particulele care formează lichidul metalic nu sînt nici atomi simpli nici ioni şi raza lor are o valoare intermediară între raza atomului şi a ionului corespunzător. O valoare egală cu 0,91 r se dovedeşte corespunzătoare, cînd expresia volumului molar limită devine :

$$\Omega_{calc.} = 6{,}028\,N\,r^3. \qquad \text{(XXXIII, 1—6)}$$

În tabloul XXXIII—9 sînt date constantele C şi Ω pentru cîteva lichide metalice [1].

TABLOUL XXXIII—9

Constantele molare din ecuaţia lui Batschinski pentru cîteva lichide metalice

Lichidul	$C \cdot 10^2$ poise · cm³	Ω, cm³		Lichidul	$C \cdot 10^2$ poise · cm³	Ω, cm³	
		exper.	calc. ec. (XXXIII,1-6)			exper.	calc. ec. (XXXIII, 1-6)
Li	0,506	12,71	12,73	Mg	0,781	14,78	14,82
Na	0,885	23,53	23,29	Zn	1,872	9,32	8,58
K	1,489	44,42	42,58	Al	0,899	10,66	10,66
Rb	2,245	54,69	55,04				
Cs	3,126	67,38	67,87	Pb	2,590	18,44	19,46
Cu	1,778	7,56	7,58	Fe	5,042	6,98	6,54
Ag	3,192	10,77	10,93	Co	3,756	6,93	7,14
Au	3,843	10,68	10,89	Ni	3,745	6,83	7,02

Între volumele molare limită calculate şi experimentale, concordanţa este foarte bună. Elemente ca Ga, Sn, Sb, Bi, caracterizate prin reţele cristaline complexe, prezintă volume molare limită experimentale cu mult superioare celor calculte. Sînt pseudometale care nu au fost incluse în tabloul XXXIII—9.

Lipsind o legătură explicită între constanta c şi mărimi moleculare fundamentale (dimensiunea şi mişcarea particulelor), ecuaţia lui Batschinski nu poate da informaţii asupra mecanismului molecular al curgerii vîscoase. De aceea, pentru a mări eficacitatea şi utilitatea ştiinţifică a ecuaţiei, mai mulţi cercetători [2] au încercat să stabilească semnificarea parametrului c din ecuaţia (XXXIII, 1—2), dar fără mare succes.

[1] Razele atomice au fost luate din „Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions", London, 1958, p. 3—11.

[2] A. Predvoditelev, *Z. Phys.*, **49**, 273 (1928).
M. F. Sirokov, *Z. fiz. Him.*, **3**, 175 (1932).
A. D. Goldhammer, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, **3**, 484 (1934).
R. O. Herzog, H. C. Kudar, *Z. Phys.*, **80**, 217 (1933); **83**, 28 (1933).

2. TEORII ALE VISCOZITĂȚII

Dintre teoriile privitoare la viscozitatea lichidelor vom considera numai teoria lui da C. Andrade și teoria lui Eyring. În teoria lui da C. Andrade momentul liniar este transmis moleculelor dintr-un strat plan, vecin prin vibrații normale pe direcția de curgere. Dacă z este distanța dintre două straturi plane între care are loc schimbul de moment, se poate scrie :

$$z = k_1 a, \qquad \text{(XXXIII, 2—1)}$$

a fiind distanța intermoleculară medie, iar k_1 o constantă structurală. Aria s care poate fi atribuită unei molecule ia atunci valoarea :

$$s = k_2 a^2, \qquad \text{(XXXIII, 2—2)}$$

k_2 fiind de asemenea o constantă structurală. Diferența de viteză între straturi adiacente este :

$$z\frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}z} = k_1 a \frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}z} \qquad \text{(XXXIII, 2—3)}$$

$\frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}z}$ fiind gradientul de viteză măsurat perpendicular pe direcția de curgere. Fiecare moleculă transportă astfel momentul $m\frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}z} k_1 a$. Dacă ν este frecvența sa de vibrație, ea transportă pe unitatea de timp și pe unitatea de suprafață momentul :

$$\frac{2\nu}{k_2 a^2} m \frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}z} k_1 a. \qquad \text{(XXXIII, 2—4)}$$

Transportul de moment pe unitatea de gradient fiind acum chiar viscozitatea, rezultă :

$$\eta = 2\frac{k_1}{k_2}\frac{m}{a}\nu. \qquad \text{(XXXIII, 2—5)}$$

Într-o rețea cubică cu fețe centrate $k_1 = 1/\sqrt{2}$ și k_2, egal cu unitatea ; viscozitatea ia deci forma :

$$\eta = \sqrt{2}\frac{m\nu}{a}. \qquad \text{(XXXIII, 2—6)}$$

Utilizînd frecvențele deduse din căldurile specifice și compresibilitățile solidelor, da C. Andrade a calculat viscozitățile hidrogenului,

oxigenului, halogenilor și ale unor metale lichide. Valorile calculate concordă satisfăcător cu datele experimentale.

Pentru a reda influența temperaturii, da C. Andrade presupune că frecvența ν este independentă de a și reprezintă această influență printr-un factor Boltzmann cu energie negativă care variază proporțional cu densitatea lichidului, ρ. Ecuația lui da C. Andrade[1], în forma sa finală:

$$\eta = j\,\rho^{1/2}\,e^{\frac{c\rho}{T}}, \qquad \text{(XXXIII, 2—7)}$$

conține doi parametri, ajustabili prin măsurători experimentale: j și c. A fost aplicată cu succes la viscozitatea a 93 lichide. Ecuația (XXXIII, 2—7) exprimă foarte exact și viscozitatea lichidelor ionice[2].

În tabloul XXXIII—10 sînt redate valorile constantelor j și c pentru cîteva lichide[3].

TABLOUL XXXIII—10

Constantele j și c din ecuația lui da C. Andrade pentru cîteva lichide

Lichidul	$j \cdot 10^4$	c	Lichidul	$j \cdot 10^4$	c
Cl_2	11,53	197	CH_3OH	2,69	1 172
Br_2	7,08	213	C_2H_5OH	1,76	1 586
CS_2	7,29	356	C_3H_7OH	1,33	1 605
CCl_4	3,97	560	$(CH_3)_2CO$	4,91	720
n-C_5H_{12}	4,34	855	$(C_2H_5)_2O$	4,44	728
n-C_6H_{14}	4,55	929	C_2H_5Br	5,46	378
n-C_7H_{16}	4,53	990	C_6H_5Cl	5,48	703
n-C_8H_{18}	4,37	1 098	C_6H_5Br	5,71	563
C_6H_6	3,46	996	C_6H_5I	5,47	576

Deoarece constantele j și c nu conțin explicit date moleculare, ecuația lui da C. Andrade nu poate da informații asupra mecanismului curgerii lichidelor.

Teoria lui Eyring[4] constituie o aplicație a conceptiei complexului activat din cinetica chimică la curgerea lichidelor. Este unul din exemplele de aplicare a cuceririlor din chimia fizică la rezolvarea unor probleme de fizică.

Să considerăm două straturi adiacente de molecule dintr-un lichid, separate prin distanța λ_1, așa cum se vede în figura XXXIII—4. Să presupunem că un strat lunecă peste celălalt sub acțiunea unei forțe. Fie f forța pe centimetru pătrat care tinde să deplaseze un strat în raport cu stratul adiacent, și Δu diferența de viteză dintre cele două straturi.

---

[1] E. N. Da C. Andrade, *Nature*, **125**, 309, 508, 1931 (1930); **128**, 835 (1931); *Phil. Mag.*, **17**, 497, 698 (1931); *Proc. Roy. Soc.*, A, **255**, 36 (1957).

[2] I. G. Murgulescu, *J. chim. phys. et phys. chim. biolog.*, Num. spec., oct. 1969, p. 47.

[3] E. A. Moelwyn-Hughes, op. cit., p. 707.

[4] S. Glasstone, K. J. Laidler, H. Eyring, „The Theory of Rate Processes", New York, London, 1941, p. 480.

Conform legii lui Newton se poate scrie :

$$f = \eta \frac{\Delta u}{\lambda_1}$$

sau :

$$\eta = f \frac{\lambda_1}{\Delta u}, \qquad \text{(XXXIII, 2—8)}$$

$\frac{\Delta u}{\lambda_1}$ fiind acum gradientul de viteză. Mişcarea unui strat în raport cu altul implică trecerea unei molecule dintr-o poziţie în alta din acelaşi nivel. Pentru ca această trecere să poată avea loc, trebuie ca poziţia aceasta din urmă să fie disponibilă; producerea sa cere cheltuirea ener-

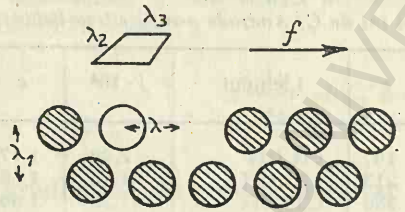


Fig. XXXIII—4. — Straturi adiacente de molecule într-un lichid.

giei necesare pentru a împinge înainte celelalte molecule. Trecerea moleculei dintr-o poziţie de echilibru în poziţia cea mai apropiată poate fi asimilată cu trecerea sistemului peste o barieră de potenţial. Fie λ distanţa care separă două poziţii de echilibru pe direcţia mişcării iar λ_3 distanţa dintre moleculele vecine pe aceeaşi direcţie (fig. XXXIII—4). Distanţa medie în direcţia perpendiculară pe direcţia mişcării a fost însemnată prin λ_2. Vom presupune că bariera de energie potenţială este simetrică şi distanţa dintre poziţia iniţială de echilibru şi poziţia în stare activă este $\frac{1}{2}\lambda$, adică jumătate din distanţa dintre poziţia iniţială şi finală a moleculei considerate. Forţa care acţionează asupra unei molecule, în direcţia mişcării, este $f\lambda_2\lambda_3$, deoarece $\lambda_2\lambda_3$ este aria care revine unei molecule. Energia dobîndită de molecula mobilă cînd atinge vîrful barierei de energie potenţială ia astfel valoarea $\frac{1}{2} f\lambda\lambda_2\lambda_3$. Forţa care cauzează curgerea lichidului are deci ca efect reducerea înălţimii barierei de energie, în direcţia curgerii, cu cantitatea $\frac{1}{2} f\lambda\lambda_2\lambda_3$, pe cînd pentru direcţia opusă de mişcare bariera va creşte cu aceeaşi cantitate : fig. XXXIII—5.

Dacă ε_0 este energia de activare la 0 °K, adică înălţimea barierei cînd asupra lichidului nu acţionează nici o forţă, atunci, aşa cum se va arăta în volumul II, 2, numărul de ori cînd o moleculă trece prin barieră,

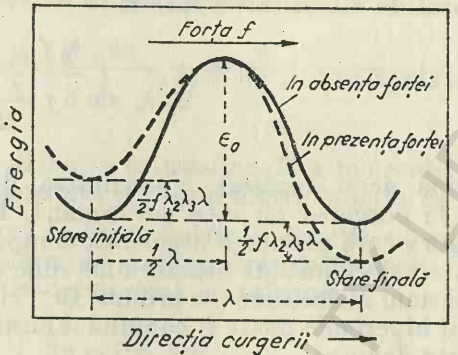


Fig. XXXIII—5. — Reducerea barierei de energie potențială în curgerea vîscoasă

într-o direcție oarecare, este dat de ecuația :

$$k_i = \frac{k\,T}{h}\,\frac{\overset{*}{F}}{F}\,e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}}. \qquad \text{(XXXIII, 2—9)}$$

În această ecuație F și $\overset{*}{F}$ sînt funcțiile de partiție pe unitatea de volum în starea inițială și, respectiv, în starea activă. Aceasta din urmă nu trebuie să includă contribuția translației pentru gradul de libertate normal pe planul barierei. În (XXXIII, 2—9) coeficientul de transmisie a fost luat egal cu unitatea, iar efectul de tunel a fost neglijat.

Înălțimea barierei de potențial fiind diminuată cu $\frac{1}{2} f \lambda \lambda_2 \lambda_3$ în urma acțiunii forței f, viteza de curgere în direcția forței ia valoarea :

$$k_f = \frac{kT}{h}\,\frac{\overset{*}{F}}{F}\,e^{-\frac{\varepsilon_0 - \frac{1}{2} f \lambda \lambda_2 \lambda_3}{kT}} = k_i\, e^{\frac{1}{2} f \frac{\lambda \lambda_2 \lambda_3}{kT}}. \qquad \text{(XXXIII, 2—10)}$$

Viteza în direcția contrară va fi :

$$k_c = k_i\, e^{-\frac{1}{2} f \frac{\lambda \lambda_2 \lambda_3}{kT}}. \qquad \text{(XXXIII, 2—11)}$$

Viteza netă în direcția forței, egală prin definiție cu Δu, va lua valoarea :

$$\Delta u = (k_f - k_c)\,\lambda = \lambda k_i (e^{\frac{1}{2} f \frac{\lambda \lambda_2 \lambda_3}{kT}} - e^{-\frac{1}{2} f \frac{\lambda \lambda_2 \lambda_3}{kT}}) = 2\lambda \sinh \frac{f \lambda \lambda_2 \lambda_3}{2kT}, \qquad \text{(XXXIII, 2—12)}$$

deoarece $k_f \lambda$ și $k_c \lambda$ sînt distanțele parcurse în cele două direcții opuse, în unitatea de timp, adică vitezele de mișcare ale celor două straturi în cele două direcții. Ținînd seamă de (XXXIII, 2—8) se obține pentru

coeficientul de viscozitate expresia :

$$\eta = \frac{\lambda_1 f}{2\lambda k_i \sin \mathrm{h}\, f \dfrac{\lambda\, \lambda_2\, \lambda_3}{2\, kT}}. \qquad \text{(XXXIII, 2—13)}$$

După acest rezultat, viscozitatea depinde de intensitatea forței externe f : curgerea nu este newtoniană. De notat că teoria lui Eyring este singura care prezice o asemenea comportare a viscozității lichidelor. Cînd f are valori mici (de ordinul unei dine pe cm^2), cum mărimile λ, λ_2, λ_3 au dimensiuni moleculare (de ordinul 10^{-8} cm), urmează că $kT \gg f\ \lambda\ \lambda_2\ \lambda_3$, și sinusul hiperbolic poate fi confundat cu arcul ; expresia coeficientului de viscozitate devine :

$$\eta = \frac{\lambda_1\, k\, T}{\lambda^2\, \lambda_2\, \lambda_3\, k_i}, \qquad \text{(XXXIII, 2—14)}$$

în care introducînd expresia constantei k_i, se obține :

$$\eta = \frac{\lambda_1\, h}{\lambda^2\, \lambda_2\, \lambda_3} \frac{F}{\overset{*}{F}}\, \mathrm{e}^{\frac{\varepsilon_0}{kT}}. \qquad \text{(XXXIII, 2—15)}$$

Această relație fiind independentă de forța exterioară, curgerea vîscoasă a lichidului devine acum newtoniană.

Deși nu sînt egale, lungimile λ, λ_1 nu pot diferi sensibil între ele și, în prima aproximație, pot fi identificate. Ecuația precedentă ia atunci forma :

$$\eta = \frac{h}{\lambda_1\, \lambda_2\, \lambda_3} \frac{F}{\overset{*}{F}}\, \mathrm{e}^{\frac{\varepsilon_0}{kT}}. \qquad \text{(XXXIII, 2—16)}$$

Produsul $\lambda_1\, \lambda_2\, \lambda_3$ reprezintă aproximativ volumul care revine unei molecule și deci poate fi pus egal cu $\frac{V}{N}$, V fiind volumul molar al lichidului :

$$\eta = \frac{N\, h}{V} \frac{F}{\overset{*}{F}}\, \mathrm{e}^{\frac{\varepsilon_0}{kT}}$$

sau :

$$\eta = \frac{Nh}{V} \frac{F}{\overset{*}{F}}\, \mathrm{e}^{\frac{E_0}{RT}}, \qquad \text{(XXXIII, 2—17)}$$

E_0 fiind energia de activare a curgerii vîscoase pe mol de lichid.

Pentru a da ecuației (XXXIII, 2—17) o formă convenabilă trebuie să evaluăm raportul funcțiilor de partiție F, $\overset{*}{F}$. Pentru funcția de partiție

F a unei molecule de lichid, Eyring scrie expresia :

$$F = \left(\frac{2\pi\, m\, kT}{h^2}\right)^{3/2} v_f\, b_l\, e^{-\frac{E}{RT}}, \qquad \text{(XXXIII, 2—18)}$$

în care primul termen este contribuţia translaţională a moleculei care se mişcă în volumul liber v_f, b_l reprezintă produsul dintre funcţia de partiţie pentru rotaţie şi vibraţie. Cum în stare activată funcţia de partiţie $\overset{*}{F}$ are mai puţin un grad de libertate pentru translaţie decît în starea iniţială a moleculei, raportul de determinat ia valoarea :

$$\frac{F}{\overset{*}{F}} = \left(\frac{2\pi\, m\, kT}{h^2}\right)^{1/2} v_f^{1/3}. \qquad \text{(XXXIII, 2—18')}$$

Înlocuind acest rezultat în (XXXIII, 2—17) se obţine :

$$\eta = \frac{N}{V}(2\pi\, m\, kT)^{1/2}\, v_f^{1/3}\, e^{\frac{E_0}{RT}} \qquad \text{(XXXIII, 2—19)}$$

Volumul liber poate fi aproximat prin expresia[1] :

$$v_f^{1/3} = \frac{c\, RT\, V^{1/3}}{N^{1/3}\, \Delta E_{\text{vap.}}}, \qquad \text{(XXXIII, 2—20)}$$

în care $\Delta E_{\text{vap.}}$ reprezintă energia molară de vaporizare, iar c un factor de pachetare. Ecuaţia (XXXIII, 2—19) poate fi pusă deci sub forma :

$$\eta = \left(\frac{N}{V}\right)^{2/3} \frac{c\, RT}{\Delta E_{\text{vap.}}} (2\pi\, m\, kT)^{1/2}\, e^{\frac{E_0}{RT}}. \qquad \text{(XXXIII, 2—21)}$$

Admiţînd o pachetare cubică a moleculelor în lichid, cînd $c = 2$ şi introducînd valorile numerice ale constantelor se obţine expresia :

$$\eta = 1{,}09 \cdot 10^{-3}\, \frac{M^{1/2}\, T^{3/2}}{V^{2/3}\, \Delta E_{\text{vap.}}}\, e^{\frac{E_0}{RT}}, \qquad \text{(XXXIII, 2—22)}$$

în care R a fost exprimat în calorii ca şi căldura de vaporizare $\Delta E_{\text{vap.}}$. Este ecuaţia lui Eyring pentru viscozitatea lichidelor moleculare. Ea conţine un singur parametru ajustabil : energia de activare E, mărimile care figurează în factorul preexponenţial (M, T, ... $E_{\text{vap.}}$) fiind date experimentale cunoscute sau accesibile. Bazată pe consideraţii teoretice asupra structurii lichidelor şi asupra mecanismului curgerii vîscoase, ecuaţia lui

[1] Demonstraţia formulei este dată în Apendice XX.

Eyring este mai bogată în concluzii decît ecuaţiile empirice prezentate mai înainte.

Dedusă iniţial pentru lichide moleculare, ecuaţia lui Eyring a fost extinsă, cu rezultate acceptabile, la lichidele ionice [1]. Dar rezultate mai interesante se pot obţine valorificînd pe altă cale ecuaţia (XXXIII, 2—16). Revenind la modelul celular al unui lichid ionic, este mai firesc să atribuim particulelor constituente o mişcare armonică şi să le asimilăm, ca şi în teoria căldurilor specifice, cu cîte trei oscilatori armonici fiecare. În acest caz, $\overset{*}{F}$ are mai puţin un grad de libertate pentru vibraţie decît F şi deci raportul $\frac{F}{\overset{*}{F}}$ este egal cu funcţia de partiţie a unui oscilator armonic, adică :

$$\frac{F}{\overset{*}{F}} = \left(1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}\right)^{-1},$$

ν fiind frecvenţa medie a ionilor componenţi. La temperaturile ridicate la care se găsesc lichidele ionice, se poate accepta, fără eroare sensibilă, aproximaţia clasică pentru funcţia de partiţie a oscilatorului armonic, cînd formula precedentă devine :

$$\frac{F}{\overset{*}{F}} = \frac{kT}{h\nu}. \qquad \text{(XXXIII, 2—23)}$$

Punînd $\lambda^2 \lambda_2 \lambda_3/\lambda_1 = a^3 = \gamma \frac{V}{N}$, unde γ este factorul de structură, egal cu $1, \frac{3}{4}\sqrt{3}$ sau $\sqrt{2}$ după cum structura este cubică simplă, cubică cu corp centrat sau cubică cu faţa centrată, ecuaţia (XXXIII, 2—16) ia forma :

$$\eta = \frac{RT}{\gamma V} \frac{1}{\nu} e^{\frac{E}{RT}}. \qquad \text{(XXXIII, 2—24)}$$

Frecvenţa medie ν, presupusă foarte apropiată de frecvenţa stării solide, poate fi evaluată cu ajutorul formulei lui Lindemann [2] :

$$\nu = 2{,}8 \cdot 10^{12} \sqrt{\frac{T_m}{M\, V_m^{2/3}}},$$

în care T_m şi V_m reprezintă temperatura de fuziune şi, respectiv, volumul molar la această temperatură. Introducînd această valoare în

---

[1] I. G. Murgulescu, Ştefania Zuca, *Z. phys. Chem.*, **218**, 379 (1961); **222**, 300 (1963). *St. cerc. chim.*, **14**, 109 (1965); I. G. Murgulescu, *J. Chim. phys. et phys. Chimie biolog.*, numero special, oct. 1969, p. 49.

[2] F. A. Lindemann, *Phys. Z.*, **11**, 609 (1910); Apendice XVII.

(XXX, 2—24) și ținînd seamă de relația :

$$V = \frac{M}{\rho},$$

ρ fiind densitatea fluidului, se obține ecuația finală :

$$\eta = \frac{R}{2{,}8 \cdot 10^{12}} \frac{\rho T}{M^{1/6} \rho_m^{1/3} T_m^{1/2}} e^{\frac{E}{RT}}, \quad \text{(XXXIII, 2—25)}$$

în care ρ_m este densitatea fluidului la temperatura de topire. Înlocuind și constanta R se obține formula practică de lucru :

$$\eta = 2{,}371 \cdot 10^{-5} \frac{\rho T}{M^{1/6} \rho_m^{1/3} T_m^{1/2}} e^{\frac{E}{RT}}. \quad \text{(XXXIII, 2—26)}$$

TABLOUL XXXIII—11

Coeficienții de viscozitate ai RbI.

$M = 212{,}37$; $\rho_m = 2{,}8959$; $T_m = 920°K$; $E = 5\,150$ cal.

T, °K	ρ, g · cm^{-3}	η, centipoise	
		exper.	calc. ecuația (XXXIII,2—26)
969,2	2,8416	1,242	1,125
1 031,4	2,7706	1,063	0,994
1 090,5	2,7030	0,925	0,894
1 126,6	2,6621	0,849	0,844

Tabloul XXXIII—11 oglindește valabilitatea acestei ecuații. Variația coeficientului de viscozitate cu temperatura este de asemenea redată corect.

Ca și ecuația inițială (XXXIII, 2 — 22) a lui Eyring, ecuația (XXXIII, 2—26) conține un singur parametru ajustabil : energia de activare.

Spre a elibera ecuațiile coeficienților de viscozitate și de acest parametru, pentru a deveni formule absolute, O'M. Bochris[1] a propus evaluarea energiilor de activare a curgerii lichidelor ionice cu ajutorul ecuației semiempirice :

$$E = 3{,}7\, R\, T_m, \quad \text{(XXXIII, 2—27)}$$

în care T_m reprezintă temperatura de fuziune. Ecuația are avantajul de a fi simplă dar nu redă cu exactitatea necesară valorile energiei de activare a acestor lichide.

Pentru a extinde teoria și la lichidele metalice [2] se poate pleca de la ecuația (XXXIII, 2—24) în care însă factorul de structură γ este

---

[1] L. Nanis, J. O'M. Bochris, *J. phys. chem.*, **67**, 2865 (1968); J.O'M. Bochris, S. R. Richards, ibid., **69**, 671 (1965); I. Emi, J.O'M. Bochris, ibid., **74**, 159 (1970).

[2] I. G. Murgulescu, Marilena Șerban, *Rev. roumaine Chim.*, **19**, 1417 (1974).

egal cu $\sqrt{2}$, aceste lichide avînd structură cubică cu feţe centrate :

$$\eta = \frac{RT}{\gamma V} \frac{1}{\nu} e^{\frac{E}{RT}}.$$

Pentru a deduce frecvenţa ν a particulelor lichidului din frecvenţa ν_s a particulelor solidului, dată de formula lui Lindemann, se poate utiliza cu succes ecuaţia lui Mott[1] :

$$\frac{\nu_s}{\nu} = e^{\frac{L}{3RT_m}}, \qquad \text{(XXXIII, 2—28)}$$

în care L este căldura, iar T_m temperatura de fuziune. Expresia exponenţială $e^{\frac{L}{3RT_m}}$ are o valoare aproape constantă şi egală în medie cu 1,43. Cum γ are valoarea foarte apropiată, $\sqrt{2}$, ecuaţia (XXXIII, 2—24) devine :

$$\eta = \frac{R}{M} \frac{\rho T}{\nu_s} e^{\frac{E}{RT}}, \qquad \text{(XXXIII, 2—29)}$$

în care frecvenţa ν_s nu mai decurge acum dintr-o premisă simplificatoare ca în cazul lichidelor ionice ci este mărimea teoretică exactă. Înlocuind frecvenţa ν_s prin valoarea sa dată de formula lui Lindemann se obţine ecuaţia finală :

$$\eta = 3{,}57 \cdot 10^{-13} \frac{RV_m^{1/3}}{M^{1/2} T_m^{1/2}} \rho T e^{\frac{E}{RT}} \qquad \text{(XXXIII, 2—30)}$$

sau :

$$\eta = A \rho T e^{\frac{E}{RT}}, \qquad \text{(XXXIII, 2—31)}$$

unde :

$$A = 3{,}57 \cdot 10^{-13} \frac{RV_m^{1/3}}{M^{1/2} T_m^{1/2}},$$

Pentru a verifica valabilitatea ecuaţiei (XXXIII, 2—30), în tabloul XXXIII—12 sînt redate atît valorile calculate cît şi cele experimentale ale constantei preexponenţiale A. În penultima coloană sînt date valorile experimentale ale energiilor de activare. Ele au fost deduse purtînd, într-un sistem de axe rectangulare, valorile inverse ale temperaturii $\frac{1}{T}$ în abscise, iar în ordonate $\log \frac{\eta}{\rho T}$: din coeficientul unghiular al dreptelor rezultate se obţin valorile energiilor de activare.

---

[1] N. F. Mott, *Proc. Roy. Soc.*, **146**, 465 (1934).

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

TABLOUL XXXIII—12

Constantele preexponențiale ale unor lichide metalice

Lichidul	T_m, °K	V_m cm³·g·atom⁻¹	A		E, cal·g·atom⁻¹	
			exper.	calc. ec. (XXXIII, 2—31)	exper.	calc. ec. (XXXIII, 2—32)
Na	371	24,12	9,35	9,29	2 280	2 200
K	336,6	45,97	8,98	9,27	2 046	2 000
Rb	312	56,50	7,15	6,97	1 871	1 850
Cs	301,8	71,15	6,21	6,14	1 800	1 790
Cu	1 356,2	7,527	2,70	1,98	6 744	8 060
Ag	1 234	10,90	1,94	1,80	7 088	7 330
Au	1 336	10,694	1,77	1,27	6 846	7 940
Al	933,3	10,502	4,21	4,10	4 768	5 540
Pb	600,6	18,758	2,59	2,24	3 370	3 570
Fe	1 809	7,75	2,52	1,85	9 787	10 740
Co	1 765	7,071	1,16	1,77	11 517	10 480
Ni	1 726	7,048	1,52	1,79	11 017	10 350

De menționat că pentru lichidele pseudometalelor (Ga, Sn, Bi,...) în ecuația coeficientului de viscozitate trebuie introdusă direct ecuația (XXXIII, 2—28), ceea ce complică puțin factorul preexponențial[1].

Deoarece constanta preexponențială A poate fi evaluată din mărimi fizice cunoscute, ecuația (XXXIII, 2—30) conține un singur parametru ajustabil : energia de activare. Pentru a deduce valoarea acesteia din date fizico-chimice disponibile[2] să ne reamintim că ecuația (XXXIII, 2—30) este bazată pe asimilarea particulelor din lichidele metalice cu trei oscilatori armonici a căror energie, la temperatura ridicată a acestor lichide, poate fi aproximată aplicînd principiul echipartiției energiei :

$$\varepsilon = 3\,k\,T.$$

Pentru a putea participa la curgerea vîscoasă, particula trebuie să aibă o energie minimă :

$$\varepsilon_{visc} = 3\,k\,T_m,$$

T_m fiind temperatura de topire. Pentru un gram-atom de lichid rezultă :

$$E = 3N\,k\,T_m = 3R\,T_m. \qquad \text{(XXXIII, 2—32)}$$

Aceasta trebuie să fie valoarea energiei de activare pentru curgerea vîscoasă în lichidele metalice normale. O expresie identică pentru energia de activare a curgerii vîscoase a fost dedusă de Hrbek[3] pe altă cale.

În ultima coloană din tabloul XXXIII—12 sînt date energiile de activare calculate cu ajutorul ecuației (XXXIII, 2—32). Concordanța lor cu datele experimentale este mulțumitoare.

---

[1] Pentru detalii : I. G. Murgulescu, Marilena Șerban, op. cit., p. 1420.
[2] I. G. Murgulescu, Marilena Șerban, *Rev. roumaine Chim.*, **20**, 591 (1975).
[3] A. Hrbek, *Hutnicke Listy*, **11**, 164 (1956); *Z. Metallk.*, **48**, 134 (1957).

Ținînd seama de ecuația (XXXIII, 2—32), ecuația (XXXIII, 2—30) devine :

$$\eta = 3{,}57 \cdot 10^{-13} \frac{R V_m^{1/3}}{M^{1/2} T_m^{1/2}} \rho T \, e^{3\frac{T_m}{T}}, \quad \text{(XXXIII, 2—33)}$$

unde nu mai figurează nici un parametru ajustabil : este o ecuație absolută a coeficienților de viscozitate.

3. DIFUZIA ÎN LICHIDE

Legile lui Fick, exprimate prin ecuațiile (III, 4—1) și (III, 4—2) sînt valabile și pentru difuzia în lichide. Coeficientul de difuzie D definit prin aceste legi își păstrează întreaga sa semnificare.

Fenomenul de difuzie în lichide se tratează în mod asemănător cu fenomenul de viscozitate, cele două fenomene fiind strîns legate între ele. Spre deosebire de viscozitate, la difuzie participă, în cel mai simplu caz, două specii de molecule care formează o soluție binară. Vom considera ca substanță dizolvată componenta care participă, în cea mai mică proporție la formarea soluției și ca solvent lichidul care predomină cantitativ în soluție. Vom urmări difuzia moleculelor din subtanța dizolvată.

Fie λ distanța dintre două poziții succesive de echilibru prin care trece o moleculă în direcția z în care are loc difuzia (fig. XXXIII—6). Pentru ca difuzia să se petreacă trebuie să existe un gradient negativ de concentrație în această direcție. Fie n numărul moleculelor pe cm³ într-o secțiune din lichid normală pe direcția de difuzie la o distanță $\frac{\lambda}{2}$ de secțiunea de difuzie. Viteza lor de trecere v_i printr-un centimetru pătrat din secțiunea

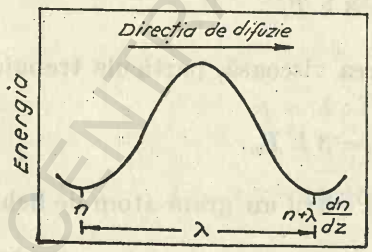


Fig. XXXIII—6. — Schema de difuzie în lichide.

de difuzie și în sensul acesteia este dat de relația :

$$v_i = n \lambda k_i, \quad \text{(XXXIII, 3—1)}$$

k_i avînd semnificarea din (XXXIII, 2—9). La fel, viteza de trecere în sens contrar v_c, este, cum ușor se poate vedea din figură :

$$v_c = \left(n + \lambda \frac{dn}{dz} \right) \lambda k_i. \quad \text{(XXXIII, 3—2)}$$

Viteza rezultantă v de trecere a moleculelor în direcția de difuzie este egală cu diferența $v_i - v_e$; adică :

$$v = -\lambda^2 \frac{dn}{dz} k_t = -\frac{dn}{dt}, \qquad \text{(XXXIII, 3—3)}$$

comparînd această expresie cu (III, 1—1) rezultă :

$$D = \lambda^2 k_t. \qquad \text{(XXXIII, 3—4)}$$

În cazul *autodifuziei*, singurul la care ne vom opri, k_t poate fi înlocuit prin valoarea sa din (XXXIII, 2—14), cînd se obține ecuația :

$$D = \frac{\lambda_1}{\lambda_2 \lambda_3} \frac{kT}{\eta}. \qquad \text{(XXXIII, 3—5)}$$

Ecuația (XXXIII, 3—5) are izbitoare asemănare cu ecuația lui Einstein :

$$D = \frac{1}{6\pi r} \frac{kT}{\eta} \qquad \text{(XXXIII, 3—6)}$$

privitoare la mișcarea particulelor coloidale în lichide. În adevăr expresiile $\frac{\lambda_1}{\lambda_2 \lambda_3}$ și $\frac{1}{6\pi r}$ au același ordin de mărime : 10^{-8} cm. În valoare pot însă diferi foarte mult fiindcă deducerea lor se bazează pe premise diferite. În adevăr, ecuația lui Einstein are la bază ipoteza că particulele (coloidale) care difuzează sînt foarte mari în raport cu ale solventului și deci mișcării lor i se pot aplica legile hidrodinamicii clasice (legea lui Stokes). La deducerea ecuației (XXXIII, 3—5) s-a presupus însă că particulele care difuzează și particulele lichidului în sînul căruia are loc difuzia, au aceleași dimensiuni.

Comparînd ecuația (XXXIII, 3—5) cu (XXXIII, 1—1) și neglijînd pentru intervale mici de temperatură contribuția termenului în T față de ponderea exponențialei, se poate scrie expresia :

$$D = D_0 e^{-\frac{E_D}{RT}}, \qquad \text{(XXXIII, 3—7)}$$

D_0 fiind o constantă preexponențială, iar E_D energia de activare a autodifuziei. Este o ecuație curent utilizată pentru evaluarea coeficienților de autodifuzie.

Date experimentale privind autodifuzia în lichide nu sînt prea numeroase. În tabloul XXXIII—13 sînt date valorile mărimilor D_0 și E_D, pentru cîteva lichide metalice[1]. De menționat că s-a încercat extinderea ecuației (XXXIII, 2—27) și la evaluarea energiei de activare a autodifuziei în lichide metalice.

TABLOUL XXXIII—13

Coeficienții de autodifuzie ai cîtorva lichide metalice

Lichidul	D_0, cm$^2 \cdot$ s^{-1}	E_D, kcal $\cdot$ mol^{-1}
Hg	$1{,}0 \cdot 10^{-4}$	1,00
Na	$1{,}1 \cdot 10^{-3}$	2,43
K	$1{,}7 \cdot 10^{-3}$	2,55
Ag	$0{,}58 \cdot 10^{-3}$	7,66
Cu	$1{,}46 \cdot 10^{-3}$	9,71
Zn	$1{,}20 \cdot 10^{-3}$	5,60
Pb	$0{,}92 \cdot 10^{-3}$	4,45

[1] F. D. Richardson, op. cit., I, 9.

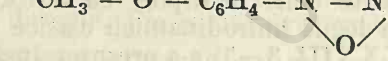
Capitolul XXXIV

CRISTALE LICHIDE

Domeniul cristalelor lichide a fost deschis de Reinitzer[1] prin constatarea că din benzoatul de colesteril ia naștere, după topire, un *lichid* tulbure *anizotrop*. Dintre cercetătorii care au contribuit la dezvoltarea domeniului, Lehmann[2] a descris în publicațiile sale trăsăturile esențiale ale fenomenului și a propus și denumirea de „cristale lichide", care s-a păstrat. Din punct de vedere chimic lichidele anizotrope au fost cercetate de Vorländer[3], care a sintetizat numeroase substanțe din această clasă.

1. PROPRIETĂȚILE CRISTALELOR LICHIDE

O substanță care se poate transforma în lichid cristalin tipic este *p*-azoxianisolul :



a cărui moleculă este alungită. Încălzindu-l la presiunea ordinară, de la temperatura camerei la 118, 27°C (punctul *B* din fig. XXXIV—1), cristalele solide se topesc, dînd naștere unui lichid mobil, ușor și tulbure, care reprezintă *faza lichido-cristalină*. Lichidul tulbure prezintă fenomenul de *birefringență*, iar în lumină polarizată convergentă produce figuri de *interferență*, comportîndu-se ca un *cristal uniax*.

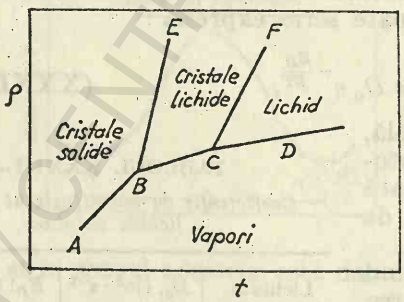


Fig. XXXIV—1. — Presiunea de vapori a *p*-azoxianisolului în funcție de temperatură.

[1] F. Reinitzer, *Monatshefte Chem.*, 9, 421 (1888).

[2] O. Lehmann, „Flüssige Kristalle", Leipzig, 1904 : „Die neue Welt der flüssigen Kristalle", Leipzig, 1911 ; „Die Lehre von den flüssigen Kristallen", Wiesbaden, 1918.

[3] D. Vorländer, „Kristallinisch-flüssige Substanzen", Stuttgart, 1908., „Chemische Kristallographie der Flüssigkeiten", Leipzig, 1924.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Încălzind în continuare faza lichido-cristalină, se observă la 135,85°C (punctul *C* din figură) limpezirea bruscă a acesteia, transformîndu-se în lichidul izotrop obișnuit. Atît temperatura de topire a cristalelor cît și temperatura de limpezire a fazei lichido-cristaline cresc cu presiunea. Această proprietate este învederată în figură prin dreptele *BE*, *CF*, care separă domeniile cristalelor solide și lichide precum și lichidul corespunzător propriu-zis.

Odată cu limpezirea bruscă a fazei lichido-cristaline, are loc și o variație discontinuă a celorlalte proprietăți fizice, în afara celor optice amintite mai sus. Astfel, densitatea lichidului limpede este superioară densității lichidului tulbure. Coeficientul de viscozitate crește de asemenea la temperatura de limpezire, la multe substanțe cu circa 50%, lichidul limpede dovedindu-se cu mult mai vîscos decît faza lichido-cristalină. Cristalele lichide se delimitează deci, prin proprietățile lor, atît de cristalele solide, cît și de lichidul izotrop corespunzător.

În afară de *p*-azoxianisol, Lehmann a arătat că formează cristale lichide *p*-azoxifenetolul, *p*-azoxibenzoatul — și cinamatul de etil, oleații de potasiu și amoniu, iar Vorländer a obținut circa 250 compuși care posedă asemenea însușiri. Sînt substanțe organice cu catenă lungă și grupe terminale active ca —OR, COOR, iar la mijloc cu grupe adesea mai puțin reactive, ca — C = C —, — C = N —, — N = N — O —. Fazele lichido-cristaline provenite de la aceste substanțe pot fi împărțite în două clase : *smectice* și *nematice*.

În *stare smectică* (de săpun) curgerea lichidului normal este înlocuită printr-o alunecare într-un plan. Această proprietate sugerează o structură formată dintr-o serie de plane suprapuse. În adevăr, lichidele smectice produc difracția razelor X, dar într-o singură direcție. Distanța dintre plane este ceva mai mare decît lungimea moleculei. Spre exemplu, în *p*-azoxibenzoatul de etil este 19,9 Å în faza lichido-cristalină și 16,2 Å în cristalele solide, în care moleculele sînt probabil înclinate. Examinate în lumină polarizată, substanțele smectice se comportă ca cristale uniaxe, ale căror însușiri nu sînt afectate de cîmpurile magnetice.

Menționăm cîteva exemple de substanțe ale căror faze lichido-cristaline sînt smectice :

Substanța	Temperatura de tranziție, °C	Temperatura de topire, °C
p-Azoxibenzoat de etil	114	121
p-Azoxicinamat de etil	140	249
p-Axoxicinamat de n-octil	94	175
Oleat de amoniu	—	—

Starea nematică (din filamente) este mai apropiată de adevăratele lichide anizotrope decît fazele smectice. Au o viscozitate redusă și o curgere normală. Structura lor filiformă poate fi pusă în evidență în lumină polarizată. Sînt de asemenea optic uniaxe ca și fazele smectice dar sînt afectate de cîmpurile magnetice. Privind în lungul liniilor de forță ale cîmpului magnetic, lichidul tulbure apare limpede. Expuse razelor X,

lichidele nematice dau cercuri luminoase difuze ca şi lichidele normale; lipseşte structura stratificată din fazele smectice.

Următoarele substanţe dau naştere la faze nematice:

Substanţa	Temperatura de tranziţie, °C	Temperatura de topire, °C
p-Azoxianisol	118	135
p-Azoxifenetol	137	167
Acid *p*-metoxicinamic	170	186
Dibenzolbenzidină	234	260

De menţionat că unele substanţe, cum este *p*-aminocianamatul de etil-anisol, pot exista atît în formă smectică cît şi nematică.

Ele sînt caracterizate printr-o succesiune de stări în echilibru:

Cristale $\rightleftarrows$ Faza smectică I $\rightleftarrows$ Faza smectică II $\rightleftarrows$ Faza nematică $\rightleftarrows$ Lichid
83 °C 91° C 118°C 139°C

Din cristale se formează, uneori, direct faza smectică II.

2. TEORIA CRISTALELOR LICHIDE

Între *starea amorfă* izotropă, în care particulele componente nu sînt supuse la nici o ordine şi *starea cristalină* în care particulele sînt încadrate într-o ordine totală se poate imagina o stare intermediară, numită de Friedel[1], *stare mezomorfă* care, deşi anizotropă nu întruneşte ordinea perfectă din starea cristalină. O asemenea reprezentare stă la baza teoriei lui Bose, cunoscută sub numele de *teoria grupărilor* (swarms). Deoarece comportarea mezomorfă este limitată la substanţe formate din catene moleculare alungite, moleculele lor tind să se aranjeze în poziţii paralele între ele şi să formeze grupe de catene cu orientare mai mult sau mai puţin determinată. Aranjamentul dintr-o grupare nu este în mod necesar paralel cu aranjamentele din alte grupări. Într-un fel, faza mezomorfă poate fi asimilată cu o masă de mici cristale — de cristalite — în care fiecare cristal are orientare proprie dar distribuţia cristalelor este haotică. Grupările de molecule sînt comparabile cu cristalitele, fără însă o aranjare rigidă a moleculelor în grupări care pot avea, la rîndul lor, dimensiuni diferite.

Turbiditatea fazelor mezomorfe — a cristalelor lichide — este atribuită împrăştierii luminii de către grupările de molecule. Efectul este comparabil cu cel observat cînd un cristal transparent este fin pulverizat. La încălzire, grupările se micşorează, din cauza intensificării agitaţiei termice a moleculelor, iar la temperatura de topire, cînd lichidul se limpezeşte, grupările devin prea mici pentru a mai împrăştia lumina. Odată cu limpezirea dispare şi birefringenţa, datorată orientării moleculelor în interiorul grupărilor.

[1] G. Friedel, *Ann. Chim. phys.*, (9)18, 273 (1922).

Proprietăţile optice ale stării smectice sugerează o aranjare a moleculelor în plane aproximativ paralele, în care însă distanţa dintre molecule nu este constantă. În starea nematică, alinierea moleculelor este păstrată, fără însă a se forma straturi. Grupările de molecule sînt aici comparabile cu mănunchiurile slab legate de beţe în care acestea se pot mişca în sus şi în jos dar rămînînd paralele. Orientările moleculelor liniare sugerate mai înainte, duc, firește, la variaţia proprietăţilor optice cu direcţia şi la apariţia birefringenţei.

Semnificativ este, probabil, faptul că substanţele care dau faze smectice au fie o grupă polară, cum are oleatul de amoniu, fie o grupă terminală activă, cum au *p*-azoxiesterii; asemenea compuşi, este de aşteptat să formeze straturi paralele. Dacă moleculele au funcţiuni slab active atît la capete cît şi la mijloc, ca în *p*-azoxieteri, nu surprinde tendinţa lor de a forma faze nematice.

Pentru explicarea stării mezomorfe au fost elaborate şi alte teorii. Astfel, s-a încercat să se reducă formarea cristalelor lichide la simpla prezenţă a unor *impurităţi* în substanţele de la care ele provin, la descompunerea acestora în două lichide, cu formarea de *emulsii*, la prezenţa unor *suspensii* de cristalite provenite din fragmentarea cristalelor solide. Nici una din aceste teorii[1] nu a fost confirmată de experienţă. Lichidele anizotrope reprezintă o stare a materiei — starea mezoformă.

[1] Pentru prezentarea lor mai pe larg: K. Jellinek, op. cit., IV, p. 675.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Secțiunea a VI-a

AMESTECURI DE LICHIDE ȘI SOLUȚII

Soluțiile sînt sisteme omogene formate însă din două sau mai multe substanțe componente. Cînd la prepararea unei soluții se pleacă de la componenta care se află în aceeași stare de agregare, soluția poate fi numită *amestec*. Astfel, soluțiile formate exclusiv din gaze, din lichide sau din solide se mai numesc *amestecuri gazoase*, *amestecuri lichide* sau *amestecuri solide*. Dacă acestea din urmă formează cristale, iau denumirea de *amestecuri cristaline* sau *cristale mixte*. Denumirea de soluție este rezervată obișnuit sistemelor omogene formate din componente care se găsesc inițial în stări de agregare diferite, constituind faze distincte. În această categorie își găsesc frecvent locul soluțiile de *gaze în lichide* și de *solide în lichide*. Soluțiile de lichide în solide sînt mai rare. Ca exemplu, se poate menționa soluția de mercur în aur; mici cantități de mercur se dizolvă în aur pentru a forma o soluție solidă sau *aliaj*. Soluțiile de *solide* și *lichide în gaze* se formează numai la temperaturi și presiuni ridicate; au un rol important în unele procese geochimice. Astfel, la temperaturi și presiuni mari, silicea se dizolvă în vapori de apă, pentru a precipita cînd temperatura și presiunea se micșorează.

Dintre sistemele enumerate, amestecurile gazoase au fost tratate în § XIX,3. În această secțiune rămîne deci să considerăm îndeaproape amestecurile lichide și soluțiile în lichide, de gaze și solide.

Secțiunea se încheie cu o succintă prezentare a amestecurilor cristaline.

Componetul a cărui cantitate predomină în amestec sau în soluție se numește *solvent* (sau dizolvant), iar celelalte componente sînt denumite *dizolvate* (solvite sau disolvite). Procesul de integrare al substanțelor dizolvate în solvent pentru formarea soluției, constituie *dizolvarea* (sau solvirea).

Amestecurile și soluțiile pot fi clasificate, în primul rînd, după numărul componentelor. Se deosebesc astfel amestecuri sau soluții *binare*, *ternare*,... *multicomponente*, după cum sînt formate din 2, 3,... sau mai multe componente.

Compoziția unui amestec sau soluție este caracterizată prin *cantitățile relative* ale constituenților sau prin *concentrația* acestora. O reprezentare simplă a cantităților relative din componente este fracția de masă (sau masică) G_i dată de expresia:

$$G_i = \frac{g_i}{g_1 + g_2 + \dots + g_i + \dots g_n} = \frac{g_i}{\sum_{i=1}^{n} g_i},$$

în care $g_1, g_2, \ldots g_i \ldots g_n$ sînt masele componentelor $1, 2, \ldots i \ldots n$. Acest mod de reprezentare are dezavantajul că proprietăţile fizice ale sistemului nu stau în rapoarte simple cu compoziţia sa astfel exprimată.

De o mai frecventă utilizare se bucură *fracţia molară*. Dacă un amestec sau o soluţie conţine respectiv n_1 moli din componentul $1, \ldots n_i$ moli din componentul $i \ldots$, atunci, fracţia molară x_i a componentului i este dată de relaţia:

$$x_i = \frac{n_i}{n_1 + n_2 + \ldots + n_i + \ldots + n_r} = \frac{n_i}{\sum_{i=1}^{r} n_i}.$$

Dînd lui i valorile 1, 2, ... se obţin fracţiile molare ale celorlalte componente. Este uşor de observat valabilitatea relaţiei:

$$x_1 + x_2 + \ldots + x_i + \ldots + x_r = \sum_{i=1}^{r} x_i = 1.$$

În cazul amestecurilor sau soluţiilor binare:

$$x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2}, \quad x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}, \quad x_1 + x_2 = 1, \quad x_2 = 1 - x_1.$$

Fracţiile molare se pot calcula de asemenea din greutăţile $g_1, g_2 \ldots$ ale componentelor, utilizînd relaţia:

$$x_i = \frac{g_i/M_i}{g_1/M_1 + g_2/M_2 + \ldots + g_r/M_r},$$

în care $M_1, M_2, \ldots, M_i \ldots M_r$ sînt greutăţile moleculare ale componentelor amestecului sau soluţiei.

O altă cantitate relativă, utilizată uneori este *fracţia de volum* (volumară sau volumetrică) definită prin expresia:

$$\varphi_i = \frac{n_i V_i^0}{n_1 V_1^0 + n_2 V_2^0 + \ldots + n_i V_i^0 + \ldots + n_r V_r^0},$$

în care $V_1^0, \ldots, V_i^0, \ldots, V_r^0$ sînt volumele molare ale componentelor pure din amestec. Fracţia de volum variază cu temperatura ca şi volumele $V_1^0, \ldots, V_r^0$. De aceea, consideraţiile în care intră fracţia de volum trebuie raportate la temperatură constantă.

O mărime frecvent utilizată pentru caracterizarea compoziţiei soluţiilor este *concentraţia volumetrică* a componentelor. Concentraţia c_i a componentului i este dată de numărul n_i de moli conţinuţi în volumul soluţiei V, exprimat în litri:

$$c_i = \frac{n_i}{V},$$

Cînd $V = 1$ l, concentrația c_i devine egală cu n_i : concentrația volumetrică a unui component este reprezentată prin numărul său de moli dintr-un litru de soluție. Soluțiile binare conținînd o singură substanță dizolvată, sînt definite fără ambiguitate prin singura concentrație a acesteia. Ele sînt obișnuit numite molare, dublu molare,... cînd pe litru de soluție conțin 1, 2,... moli de substanță dizolvată.

Raportînd numărul de moli n_i dintr-un component la 1 000 g solvent se obține așa-numita *molalitate* (sau molaritate) m_i. Între c_i (în moli pe litru) și m_i există relația evidentă :

$$c_i = \frac{m_i d}{1\,000 + \sum m_i G_i} 1\,000,$$

d fiind densitatea soluției, iar G_i greutățile moleculare ale componentelor[1]. Pentru o soluție binară :

$$c = 1\,000 \frac{md}{1\,000 + mG},$$

c și m raportîndu-se la substanța dizolvată.

Dacă concentrația c_i a unui component al soluției sau molalitatea sa m_i au valori mici, se spune că soluția este *diluată* în raport cu acest component. Dacă suma concentrațiilor $\sum c_i$ sau a molalităților $\sum m_i$ au valori reduse, avem o *soluție diluată*. Valoarea inversă φ_i a concentrației c_i constituie *diluția* componentului i :

$$\varphi_i = \frac{1}{c_i} = \frac{V}{n_i}.$$

Cînd $n_i = 1$, φ_i devine egal cu V ; diluția unui component este egală cu volumul soluției (exprimat obișnuit în litri) în care se află 1 mol din acest component. Într-o soluție binară, diluția φ reprezintă volumul care conține 1 mol de substanță dizolvată.

Într-un amestec de lichide în care predomină componentul s, Σn_i nu diferă sensibil de n_s ; s constituie astfel solventul. În acest caz :

$$x_i \sim \frac{n_i}{n_s}.$$

În soluțiile apoase foarte diluate, densitatea soluției nu diferă sensibil de a solventului, care este egală cu unitatea, iar suma $\sum m_i$ este neglijabilă față de 1 000 ; concentrația c_i devine atunci egală cu molalitatea m_i.

De menționat că se mai utilizează și alte expresii pentru concentrații : grame în 100 g soluție, în 100 cm³ soluție, moli pe cm³ etc. Au însă o utilizare mai limitată.

[1] În expresia concentrației c_i, suma se referă numai la componentele dizolvate.

Capitolul XXXV

AMESTECURILE DE LICHIDE. GENERALITĂȚI

Amestecurile de lichide prezintă proprietăți comune cu lichidele de la care provin. Studiul lor s-a dezvoltat în aceleași direcții ca și al lichidelor pure: pe baza continuității dintre starea gazoasă și starea lichidă sau, atribuindu-le structură reticulară alterată. Aceste direcții vor fi urmate și aici, cu mențiunea că teoriile amestecurilor sînt încă mai complicate și mai puțin consolidate decît ale lichidelor pure.

Între moleculele care formează amestecurile de lichide se exercită, firește, forțe intermoleculare ca și în amestecurile gazoase. Diferitele potențiale de interacție au fost tratate în capitolul XVI. Rămîne să prezentăm aici numai unele particularități formale, utile pentru descrierea amestecurilor.

1. FORȚE INTERMOLECULARE ÎN AMESTECURI DE LICHIDE

Să considerăm mai întîi amestecuri formate din molecule sferice nepolare, iar pentru simplitate, amestecuri binare, formate din componentele A, B. Avem acum de deosebit trei interacții: $\varepsilon_{AA}(r)$, $\varepsilon_{BB}(r)$, $\varepsilon_{AB}(r)$. Vom presupune că fiecare din aceste interacții poate fi reprezentată printr-o lege de interacție cu 2 parametri:

$$\varepsilon_{ij}(r) = \overset{*}{\varepsilon}_{ij}\varphi\left(\frac{r}{\overset{*}{r}_{ij}}\right), \qquad \text{(XXXV, 1—1)}$$

în care φ este o funcție universală, iar $\overset{*}{\varepsilon}_{ij}$ și $\overset{*}{r}_{ij}$ sînt factori scalari care depind de perechile considerate AA, BB, AB.

Proprietățile amestecurilor pot fi exprimate prin următoarele 4 mărimi:

$$\overset{*}{\varepsilon}_{BB} - \overset{*}{\varepsilon}_{AA}, \overset{*}{\varepsilon}_{AB} - \overset{*}{\varepsilon}_{AA}; \overset{*}{r}_{BB} - \overset{*}{r}_{AA}, \overset{*}{r}_{AB} - \overset{*}{r}_{AA}, \qquad \text{(XXXV, 1—2)}$$

diferențele $\overset{*}{\varepsilon}_{AB} - \overset{*}{\varepsilon}_{BB}$ și $\overset{*}{r}_{AB} - \overset{*}{r}_{BB}$ putînd fi deduse, cum ușor se poate observa, din diferențele existente. Cînd:

$$\overset{*}{\varepsilon}_{AA} = \overset{*}{\varepsilon}_{BB} = \overset{*}{\varepsilon}_{AB}, \quad \overset{*}{r}_{AA} = \overset{*}{r}_{BB} = \overset{*}{r}_{AB}, \qquad \text{(XXXV, 1—3)}$$

forțele intermoleculare devin identice. Un asemenea amestec constituie un amestec ideal sau o soluție ideală. Dacă moleculele celor două lichide au aceeași rază :

$$r_{AA} = r_{BB}, \qquad \text{(XXXV, 1—4)}$$

abaterile de la comportarea soluțiilor ideale este datorată numai diferenței dintre forțele intermoleculare ale componentelor.

Se dovedește utilă introducerea următorilor doi parametri :

$$\delta = \frac{\overset{*}{\varepsilon}_{BB} - \overset{*}{\varepsilon}_{AA}}{\overset{*}{\varepsilon}_{AA}}, \quad \overset{*}{\varepsilon}_{BB} = \overset{*}{\varepsilon}_{AA}(1 + \delta), \qquad \text{(XXXV, 1—5)}$$

$$\vartheta = \frac{1}{\overset{*}{\varepsilon}_{AA}}\left(\overset{*}{\varepsilon}_{AB} - \frac{\overset{*}{\varepsilon}_{AA} + \overset{*}{\varepsilon}_{BB}}{2}\right). \qquad \text{(XXXV, 1—6)}$$

Parametrul δ exprimă diferența dintre interacțiile moleculelor A, B, raportată la $\overset{*}{\varepsilon}_{AA}$. Deoarece $\overset{*}{\varepsilon}_{BB}$ și $\overset{*}{\varepsilon}_{AA}$ au valori apropiate, δ este foarte mic față de unitate. Parametrul ϑ oglindește diferența dintre $\overset{*}{\varepsilon}_{AB}$ și media aritmetică $\frac{\overset{*}{\varepsilon}_{AA} + \overset{*}{\varepsilon}_{BB}}{2}$, raportată de asemenea la $\overset{*}{\varepsilon}_{AA}$.

Dacă

$$\overset{*}{\varepsilon}_{AB} = \frac{\overset{*}{\varepsilon}_{AA} + \overset{*}{\varepsilon}_{BB}}{2}, \qquad \text{(XXXV, 1—7)}$$

parametrul $\vartheta = 0$. În general însă, pentru amestecuri de lichide formate din molecule sferice nepolare, $\overset{*}{\varepsilon}_{AB}$ poate fi aproximat cu ajutorul regulii de combinare :

$$\overset{*}{\varepsilon}_{AB} = (\overset{*}{\varepsilon}_{AA}\ \overset{*}{\varepsilon}_{BB})^{1/2}. \qquad \text{(XXXV, 1—8)}$$

Cînd interacțiile $\overset{*}{\varepsilon}_{AA}$, $\overset{*}{\varepsilon}_{BB}$ au valori comparabile, iar $\overset{*}{\varepsilon}_{AB}$ diferă sensibil de acestea :

$$\delta = 0, \quad \vartheta > 0. \qquad \text{(XXXV, 1—9)}$$

Dacă interacția perechilor BB predomină față de a perechilor AA sau AB, atunci se poate scrie, cu suficientă aproximație :

$$\overset{*}{\varepsilon}_{AA} \approx \overset{*}{\varepsilon}_{AB} \ll \overset{*}{\varepsilon}_{BB}; \vartheta = 1 - \frac{2 + \delta}{2} = -\frac{\delta}{2}. \qquad \text{(XXXV, 1—10)}$$

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Dacă interacţiile $\overset{*}{\varepsilon}_{AB}$ şi $\overset{*}{\varepsilon}_{BB}$ au valori comparabile şi cu mult superioare interacţiei $\overset{*}{\varepsilon}_{AA}$:

$$\overset{*}{\varepsilon}_{BB} \approx \overset{*}{\varepsilon}_{AB} \gg \overset{*}{\varepsilon}_{AA}$$

$$\vartheta = \frac{\overset{*}{\varepsilon}_{BB}}{\overset{*}{\varepsilon}_{AA}} - \frac{\overset{*}{\varepsilon}_{AA} + \overset{*}{\varepsilon}_{BB}}{2\overset{*}{\varepsilon}_{AA}} = (1 + \delta) - \frac{2 + \delta}{2} = +\frac{\delta}{2}. \qquad \text{(XXXV, 1—11)}$$

În ce priveşte distanţa $\overset{*}{r}_{AB}$, ea se poate evalua conform regulii de combinare:

$$\overset{*}{r}_{AB} = \frac{\overset{*}{r}_{AA} + \overset{*}{r}_{BB}}{2}, \qquad \text{(XXXV, 1—12)}$$

strict valabilă numai pentru molecule sferice, rigide. Este avantajos ca în locul lungimilor $\overset{*}{r}_{ij}$ să se introducă parametrul ρ, definit prin relaţia:

$$\rho = \frac{\overset{*}{r}_{BB} - \overset{*}{r}_{AA}}{\overset{*}{r}_{AA}}. \qquad \text{(XXXV, 1—13)}$$

În general, ρ are valori mici deoarece $\overset{*}{r}_{BB}$, $\overset{*}{r}_{AA}$ au valori comparabile.

O verificare a valabilităţii regulilor de combinare (XXXV, 1—8) şi (XXXV, 1—12) a fost sugerată de Guggenheim şi Mac Glashan [1]. Printr-o analiză dimensională, rezultă din (XXXV, 1—1) şi (XIX, 3—34):

$$\frac{B_{ij}}{\overset{*}{r}_{ij}^3} = B\left(\frac{kT}{\overset{*}{\varepsilon}_{ij}}\right), \qquad \text{(XXXV, 1—14)}$$

unde B_{ij} este coeficientul virial de interacţie i,j, iar B o funcţie universală. Utilizînd regulile de combinare (XXXV, 1—8) şi (XXXV, 1—12) se obţine următoarea expresie pentru coeficientul virial B_{AB}:

$$\frac{B_{AB}}{\left(\frac{\overset{*}{r}_{AA} + \overset{*}{r}_{BB}}{2}\right)^3} = B\left[\frac{kT}{(\overset{*}{\varepsilon}_{AA}\,\overset{*}{\varepsilon}_{BB})^{1/2}}\right]. \qquad \text{(XXXV, 1—15)}$$

Lichidele pure AA şi BB satisfăcînd principiul stărilor corespondente, $\overset{*}{r}_{AA}^3$ şi $\overset{*}{r}_{BB}^3$ sînt proporţionale cu volumele critice corespunzătoare $v_{A,C}$ şi

[1] E. A. Guggenheim, M.L.Mc Glashan, *Proc. Roy. Soc.*, **206**, 448 (1951); E. A. Guggenheim, „Mixtures", Oxford, 1952.

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$v_{B,C}$ iar $\overset{*}{\varepsilon}_{AA}$ și $\overset{*}{\varepsilon}_{BB}$, cu temperaturile critice $T_{A,C}$ și $T_{B,C}$. Relația precedentă poate fi scrisă, deci, sub forma:

$$\frac{B_{AB}}{\left(\frac{v_{A,C}^{1/3}+v_{B,C}^{1/3}}{2}\right)^3}=\overset{*}{B}\left(\frac{T}{T_{A,C}^{1/2}\,T_{B,C}^{1/2}}\right), \qquad \text{(XXXV, 1—16)}$$

$\overset{*}{B}$ fiind de asemenea o funcție universală.

În figura XXXV—1 sînt reprezentați coeficienții viriali reduși ai benzenului, ciclohexanului și ai amestecului acestora în funcție de raportul T/T_c. Toate datele experimentale[1] se așază pe aceeași curbă, dovadă a justeței celor două reguli de combinare introduse în demonstrația ecuației (XXXV, 1—16). Parametrul δ poate fi dedus din temperaturile critice, ținînd seamă de definiția sa și de principiul stărilor corespondente:

$$\delta=\frac{T_{c,C_6H_6}-T_{c,C_6H_{12}}}{T_{c,C_6H_{12}}}=0{,}0163.$$

Aplicînd regula de combinare (XXXV, 1—8) se obține pentru ϑ:

$$\vartheta=\left(\frac{T_{c,C_6H_6}}{T_{c,C_6H_{12}}}\right)^{1/2}-\frac{2+\delta}{2}=-0{,}00003.$$

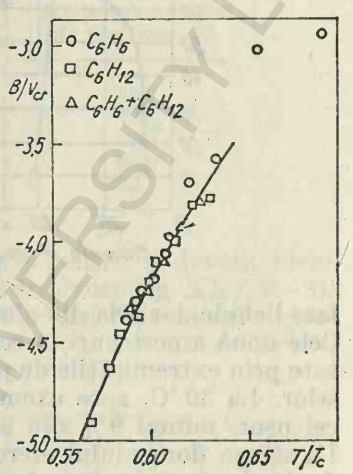


Fig. XXXV—1. — Coeficienți viriali reduși ai benzenului, ciclohexanului și ai amestecului acestora.

Amestecurile care conțin lichide formate din molecule polare prezintă abateri importante de la regula de combinare (XXXV, 1—8).

2. MISCIBILITATEA LICHIDELOR

Miscibilitatea lichidelor este foarte variabilă, extinzîndu-se de la *miscibilitatea completă* — în orice proporții — pînă la *completa imiscibilitate*. Ca exemple de lichide complet miscibile pot fi menționte: apa—alcoolul etilic, cloroformul—acetona, benzenul—toluenul. Mercurul—apa sînt lichide complet nemiscibile. Între aceste stări limită se așază lichidele care prezintă *miscibilitate parțială*. Punînd în prezență două lichide parțial miscibile, cum este apă—eter etilic, se formează două faze distincte: un amestec în care predomină eterul și un altul în care predomină apa.

Lichidele cu miscibilitate limitată au o comportare interesantă pentru a cărei descriere vom considera sistemul fenol—apă. Agitînd la temperatura T, două mase m_1, m_2 de fenol și apă se formează două faze lichide care se depun. Se analizează cele două faze iar compoziția lor, în

[1] F. WAELBROECK, *J. Chem. Phys.*, **23**, 749 (1955).

procente ponderale, spre exemplu, este înscrisă în diagrama din figura XXXV—2. Se repetă sistematic operaţia la temperaturi crescătoare şi rezultatele analizei fazelor lichide rezultate se trec în diagramă. Unind punctele astfel obţinute rezultă curba din figură[1]). Aria din interiorul curbei reprezintă domeniul de compoziţii şi temperaturi pentru care coexistă cele două

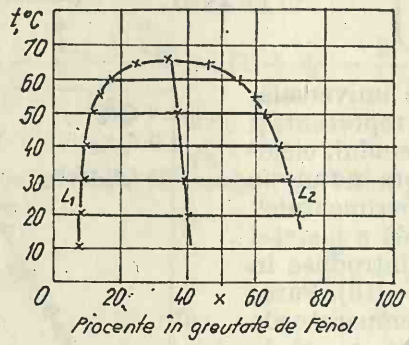


Fig. XXXV—2. — Sistemul fenol + apă. Temperatură critică de dizolvare superioară.

faze lichide, iar aria din afara acesteia corespunde la o singură fază lichidă. Cele două amestecuri în echilibru, numite *soluţii conjugate*, sînt reprezentate prin extremităţile de pe curbă ale dreptelor duse paralel cu axa absciselor. La 30 °C, spre exemplu, amestecul mai greu conţine 70 % fenol iar cel uşor, numai 9 % din acest component, aşa cum reiese şi din figură. La stînga domeniului eterogen îşi are domeniul de existenţă faza apoasă L_1, iar la dreapta, faza fenol L_2. Odată cu ridicarea temperaturii, compoziţiile celor două amestecuri se apropie, pentru ca la 66 °C ele să coincidă. Această temperatură este numită *temperatură critică de dizolvare* a celor două lichide apă—fenol. Deasupra acestei temperaturi, cele două lichide sînt miscibile în orice proporţii.

Dacă x_1 şi x_2 reprezintă conţinutul în fenol al soluţiilor conjugate pentru temperatura T, să formăm media $\frac{x_1 + x_2}{2}$ pentru mai multe temperaturi şi să purtăm punctele rezultate în diagrama din figura XXXV—2. Unind aceste puncte se obţine adesea o dreaptă care se intersectează cu curba care limitează domeniul eterogen, la temperatura critică de dizolvare. Dreapta prezintă analogie cu linia mediană a lui Cailletet şi Mathias pentru echilibrul dintre faza lichidă şi gazoasă (fig. XV—7). Chiar dacă linia mediană $\frac{x_1 + x_2}{2}$ este curbă, ea încă poate servi la determinarea temperaturii critice de dizolvare şi a compoziţiei corespunzătoare a celor două faze. Se extrapolează, în acest scop, curba mediană pînă întîlneşte curba limită a domeniului eterogen.

În tabloul XXXV—1 sînt trecute datele critice ale unor amestecuri de lichide.

Amestecul lichid trietilamină—apă prezintă, de asemenea, o miscibilitate limitată. Are însă o comportare opusă comportării sistemelor din

[1]) A. E. Hil , Malesoff, *J. Am. Soc.*, **48**, 918 (1928).

tabloul XXXV—1 : pe cînd cele două serii de amestecuri lichide conjugate, pe care acestea le formează, își apropie compozițiile odată cu creșterea temperaturii, amestecurile formate de sistemul trietilamină—apă își

TABLOUL XXXV—1

Datele critice de dizolvare pentru cîteva lichide

Sistemul	Compoziția critică în procente din primul component	Temperatura critică de dizolvare, °C
CS_2—alcool metilic	85	35,7
Alcool metilic—hexan	30,1	42,6
Anilină—hexan	52,0	59,6
Fenol—apă	34,0	66,0
$AlBr_3$—NaBr	92,0	232

apropie compozițiile prin coborîrea temperaturii pentru a deveni identice sub 18, 5°C, temperatura critică *inferioară* de dizolvare (fig. XXXV—3). Sub această temperatură, cele două lichide devin miscibile în orice proporții.

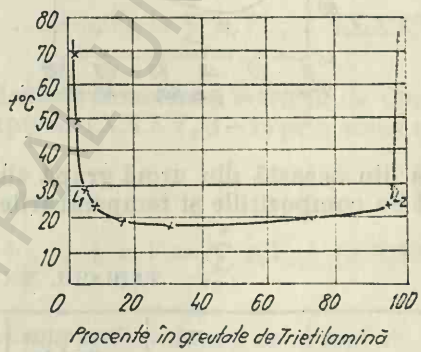


Fig. XXXV—3. — Sistemul trietilamină + apă. Temperatura critică de dizolvare inferioară.

În tabloul XXXV—2 sînt date caracteristicile cîtorva lichide care prezintă temperatură critică inferioară de dizolvare.

TABLOUL XXXV—2

Lichide cu temperatură critică inferioară de dizolvare

Sistemul	Compoziția critică în procente din primul compus	Temperatura critică de dizolvare, °C
Trietilamină—apă	30	18,5
1-Metilpiperidină—apă	5	48
Dietilamină—apă	13	143

BCU IAȘI / CENTRALĂ UNIVERSITARĂ LIBRARY

Pentru a marca diferenţa de comportare a celor două grupe de amestecuri lichide, temperatura critică de dizolvare a sistemelor din tabloul XXXV—1, este denumită temperatură critică superioară.

Alte amestecuri binare de lichide, cum este nicotină—apă, prezintă o curbă de dizolvare închisă, cu o temperatură critică superioară de dizolvare (210°C) şi o alta inferioară: fig. XXXV—4. Cîteva amestecuri

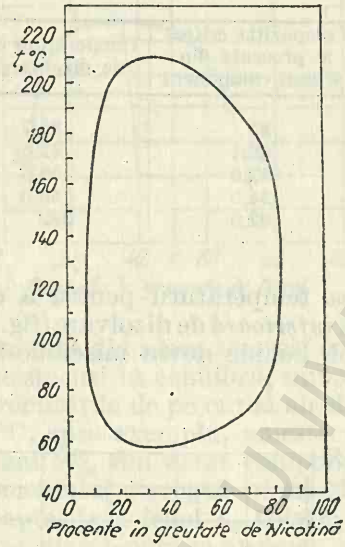


Fig. XXXV — 4. — Sistemul nicotină + apă. Temperatură critică superioară şi inferioară de dizolvare.

de lichide din această din urmă grupă sînt trecute în tabloul XXXV—3, împreună cu compoziţiile şi temperaturile critice de dizolvare.

TABLOUL XXXV—3

Sistemul	Compoziţia critică în procente din primul compus	Temperatura critică inferioară de dizolvare, °C	Compoziţia critică în procente din primul compus	Temperat. critică superioară de dizolvare, °C
Nicotină—apă	34	60,8	34	208
α, α-Lutidină—apă	7	45	10	164
β-Picolină—apă	7	49	9	153
3-Metilpiperidină—apă	4	56	8	236
2-Metilpiperidină—apă	4	79	6	227
4-Metilpiperidină—apă	5	85	8,5	189

De menţionat şi existenţa unor lichide parţial miscibile care nu prezintă temperaturi critice de dizolvare. Aşa este, spre exemplu, sistemul eter etilic—apă, la care evoluţia solubilităţii cu compoziţia este mai complicată.

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Capitolul XXXVI

RELAȚII ÎNTRE VOLUMUL, COMPOZIȚIA, PRESIUNEA ȘI TEMPERATURA AMESTECURILOR LICHIDE

1. RELAȚII ÎNTRE VOLUMUL ȘI COMPOZIȚIA AMESTECURILOR

Volumele molare ale componentelor amestecurilor lichide se deduc ușor din densități iar uneori sînt chiar cunoscute. În amestecurile în care forțele intermoleculare din componente sînt slabe iar configurația lor nu se schimbă în procesul de amestecare, ar urma ca, la temperatură și presiune constantă, volumul unui amestec să se compună *aditiv* din suma volumelor componentelor pure. Astfel, volumul V al unui amestec format din n_1 moli din componentul de volum molar V_1, n_2 moli din componentul de volum molar V_2 ... ar urma să fie dat de relația :

$$V = n_1 V_1 + n_2 V_2 + \ldots + n_r V_r = \sum_{i=1}^{r} n_r V_r , \qquad (XXXVI, 1-1)$$

volumele $V_1, V_2, \ldots, V_r$ fiind măsurate în aceleași condiții de temperatură și presiune ca și V. Împărțind expresia (XXXV, 3—1) prin suma $n_1 + n_2 + \ldots + n_r = \sum_{i=1}^{r} n_i$ rezultă :

$$\frac{V}{\sum n_i} = v = x_1 V_1 + x_2 V_2 + \ldots + x_r V_r = \sum_{i=1}^{r} x_i V_i , \qquad (XXXVI, 1-2)$$

unde $x_1, x_2, \ldots, x_r$ sînt fracții molare, iar v volumul unui mol de amestec. *Regula aditivității volumelor*, exprimată prin aceste formule este riguros valabilă pentru *amestecuri lichide ideale*, în care moleculelor din componente le revin proprietăți strict coligative. Cu aproximație acceptabilă, regula este satisfăcută de amestecuri lichide formate din molecule nepolare și chimic asemănătoare. Valabilitatea regulii pentru asemenea sisteme este exemplificată prin amestecurile binare din tabloul XXXVI—1.

În ultimele amestecuri, la care abaterile de la regula aditivității trec de un procent, moleculele din lichidele componente prezintă importante momente de dipol și însușiri chimice diferite.

Variații considerabile de volum se produc cînd procesul de amestecare este însoțit de reacții chimice între componente. În tabloul XXXVI—2 sînt redate, spre exemplu, contracțiile de volum observate la amestecurile de H_2O și H_2SO_4. Contracția maximă are loc la 73,1 procente H_2SO_4, pentru compoziția moleculară $H_2SO_4 + 2\,H_2O$, ceea ce indică formarea unei combinații chimice de această compoziție.

TABLOUL XXXVI—1

Variația de volum la amestecarea unor lichide

Sistemul	Variația de volum, %
n-Octan—n-hexan	+0,058
Benzen—n-hexan	+0,52
Benzen—toluen	—0,16
Etilbenzen—toluen	—0,034
Brombenzen—clorbenzen	0.0
Benzen—tetraclorură de carbon	—0,13
Toluen—tetraclorură de carbon	—0,07
Propionat de etil—acetat de etil	+0,015
Cloroform—acetonă	—0,23
Alcool etilic—alcool metilic	+0,004
Apă—alcool metilic	—2,98
Apă—alcool etilic	—2,56
Apă—alcool propilic	—1,42
Apă—alcool izobutilic	—0,90
Sulfură de carbon—acetonă	+1,21

TABLOUL XXXVI—2

Amestecul $H_2O + H_2SO_4$, la 15°C

Procente (în greutate) de H_2SO_4	Contracția de volum %	Procente (în greutate) de H_2SO_4	Contracția de volum %
10	2,1	60	9,9
20	4,4	70	10,8
30	5,9	73,1	11,0
40	7,2	80	10,9
50	8,7	90	7,9

Volumul amestecurilor de lichide se poate reda exact înlocuind volumele molare ale componentelor din (XXXVI, 1—1) prin *volumele molare parțiale*. Pentru definirea acestora să considerăm un amestec lichid format din $n_1, n_2, \ldots, n_r$ moli din componentele 1, 2, . . . , r. Potrivit regulilor din calculul diferențial, variația elementară dV a volumului V al amestecului este dată de expresia :

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P,n_1\ldots} dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{T,n_1\ldots} dP + \left(\frac{\partial V}{\partial n_1}\right)_{P,Tn_2\ldots} dn_1 +$$

$$+ \left(\frac{\partial V}{\partial n_2}\right)_{P,T,n_1,n_3\ldots} dn_2 + \ldots$$

La temperatură și presiune constantă $dT = 0$, $dP = 0$ și expresia devine :

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial n_1}\right)_{n_2\ldots} dn_1 + \left(\frac{\partial V}{\partial n_2}\right)_{n_1 n_3\ldots} dn_2 + \ldots$$

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

În cele ce urmează vom renunța la specificarea variabilelor menținute constante la formarea derivatelor parțiale, putînd astfel scrie:

$$dV = \frac{\partial V}{\partial n_1} \partial n_1 + \frac{\partial V}{\partial n_2} dn_2 + \ldots \qquad \text{(XXXVI, 1—3)}$$

Derivatele parțiale $\frac{\partial V}{\partial n_1}, \frac{\partial V}{\partial n_2} \ldots$ se numesc *volume molare parțiale* ale componentelor amestecului; pentru însemnarea lor Lewis[1] a propus notația:

$$\frac{\partial V}{\partial n_1} = \bar{V}_1, \quad \frac{\partial V}{\partial n_2} = \bar{V}_2, \ldots$$

La temperatură și presiune constantă, volumele molare parțiale depind numai de compoziția amestecului și sînt independente de masa acestuia.

În urma introducerii notației lui Lewis, expresia (XXXVI, 1—3) devine:

$$dV = \bar{V}_1 dn_1 + \bar{V}_2 dn_2 + \ldots \qquad \text{(XXXVI, 1—4)}$$

Integrînd această ecuație de la 0 la n_1, $n_2 \ldots$ dar menținînd constante temperatura, presiunea și *compoziția* amestecului, se obține rezultatul important:

$$V = n_1\bar{V}_1 + n_2\bar{V}_2 + \ldots + n_r\bar{V}_r = \sum_{i=1}^{r} n_i\bar{V}_i. \qquad \text{(XXXVI, 1—5)}$$

Spre deosebire de (XXXVI, 1—1), această expresie are valabilitate generală. La temperatură și presiune constantă, volumul unui amestec de lichide se compune deci din suma produselor dintre cantitățile $n_1, n_2 \ldots n_r$, exprimate în moli și volumele molare parțiale $\bar{V}_1, \bar{V}_2, \ldots \bar{V}_r$ ale componentelor.

La o relație deosebit de importantă se ajunge diferențiind expresia precedentă:

$$dV = \bar{V}_1 dn_1 + \bar{V}_2 dn_2 + \ldots + \bar{V}_r dn_r + n_1 d\bar{V}_1 + n_2 d\bar{V}_2 + \ldots$$

$$\ldots + n_r d\bar{V}_r.$$

Comparînd acest rezultat cu relația (XXXVI, 1—4), se obține ecuația:

$$n_1 d\bar{V}_1 + n_2 d\bar{V}_2 + \ldots + n_r d\bar{V}_r = 0. \qquad \text{(XXXVI, 1—6)}$$

[1] G. N. Lewis, M. Randall, „Thermodinamik und die freie Energie chemischer Substanzen", traducere din l. engleză, Leipzig, 1927, p. 31.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

O altă ecuaţie importantă se poate deduce împărţind ecuaţia (XXXVI, 1—5) prin suma $n_1 + n_2 + \ldots + n_r = \sum_{i=1}^{r} n_i$, cînd rezultă :

$$\frac{V}{\sum n_i} = \widetilde{V} = x_1\bar{V}_1 + x_2\bar{V}_2 + \ldots + x_r\bar{V}_r, \quad \text{(XXXVI, 1—7)}$$

unde $x_1, x_2, \ldots x_r$ reprezintă fracţiile molare ale componentelor, iar $\widetilde{V}$ volumul unui mol de amestec. Din (XXXVI, 1—6) decurg imediat ecuaţiile :

$$n_1\frac{\partial\bar{V}_1}{\partial n_i} + n_2\frac{\partial\bar{V}_2}{\partial n_i} + \ldots + n_r\frac{\partial\bar{V}_r}{\partial n_i} = 0, \quad \text{(XXXVI, 1—8)}$$

$$x_1\,\mathrm{d}\bar{V}_1 + x_2\mathrm{d}\bar{V}_2 + \ldots + x_r\mathrm{d}\bar{V}_r = 0, \quad \text{(XXXVI, 1—9)}$$

$$x_1\frac{\partial\bar{V}_1}{\partial x_i} + x_2\frac{\partial\bar{V}_2}{\partial x_i} + \ldots + x_r\frac{\partial\bar{V}_r}{\partial x_i} = 0. \quad \text{(XXXVI, 1—10)}$$

Particularizînd ecuaţiile de pînă acum pentru două lichide constituente, se obţin expresii corespunzătoare pentru amestecurile binare :

$$\widetilde{V} = x_1\bar{V}_1 + x_2\bar{V}_2; \quad \mathrm{d}\widetilde{V} = \bar{V}_1\mathrm{d}x_1 + \bar{V}_2\mathrm{d}x_2; \quad x_1 + x_2 = 1. \quad \text{(XXXVI, 1—11)}$$

$$x_1\frac{\partial\bar{V}_1}{\partial x_1} + x_2\frac{\partial\bar{V}_2}{\partial x_1} = 0 \text{ sau } x_1\frac{\partial\bar{V}_1}{\partial x_2} + x_2\frac{\partial\bar{V}_2}{\partial x_2} = 0; \quad \mathrm{d}x_1 = -\mathrm{d}x_2. \quad \text{(XXXVI, 1—12)}$$

Din aceste două din urmă ecuaţii rezultă :

$$\frac{\dfrac{\partial\bar{V}_1}{\partial x_1}}{\dfrac{\partial\bar{V}_2}{\partial x_1}} = -\frac{x_2}{x_1}, \quad \frac{\dfrac{\partial\bar{V}_1}{\partial x_2}}{\dfrac{\partial\bar{V}_2}{\partial x_2}} = -\frac{x_2}{x_1}. \quad \text{(XXXVI, 1—13)}$$

Valorile derivatelor parţiale care figurează în aceste expresii se determină din panta tangentelor la curbele obţinute purtînd, într-un sistem de două axe rectangulare, volumele molare parţiale $\bar{V}_1$, $\bar{V}_2$ în ordonate iar fracţiile molare în abscise. Pantele perechii de curbe obţinute nu sînt independente. Aşa cum rezultă din (XXXVI, 1—12), dacă una din curbe este funcţie crescătoare de fracţia molară, cealaltă este funcţie descrescătoare ; dacă una din curbe prezintă un maxim, cealaltă prezintă un minim.

Volumele molare parţiale ale amestecurilor binare se obţin, după Roozeboom[1], prin metoda grafică a *intersecţiilor axelor*. Într-un sistem

[1] H. W. B. Roozeboom, „Die heterogene Gleichgewichte", II, 1, Braunschweig, 1904, p. 288.

de două axe rectangulare se reprezintă volumele molare V ale amestecului în funcție de compoziție, exprimată prin fracțiile molare x_1, x_2. Dacă într-un punct oarecare se duce tangenta la curba obținută, aceasta intersectează pe ordonata care corespunde fracțiilor molare $x_1 = 1$, $x_2 = 0$ un segment AB egal cu $\bar{V}_1$, iar pe ordonata care corespunde fracțiilor molare $x_1 = 0$, $x_2 = 1$, un segment $A'B'$ egal cu $\bar{V}_2$; fig. XXXVI—1. În adevăr, din figură rezultă imediat :

$$AB = AC - BC = \tilde{V} - x_2 \frac{\partial \tilde{V}}{\partial x_2}. \qquad \text{(XXXVI, 1—14)}$$

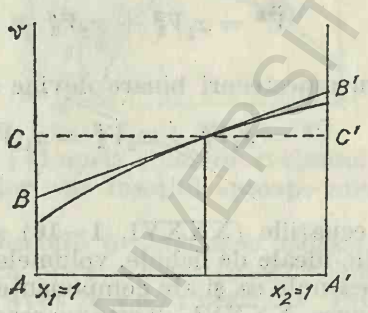


Fig. XXXVI—1. — Metoda grafică a intersecției axelor.

Prin definiție :

$$\tilde{V} = \frac{V}{n_1 + n_2}, \; x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}.$$

Diferențiind aceste relații în raport cu n_1, rezultă :

$$\frac{\partial \tilde{V}}{\partial n_1} \mathrm{d}n_1 = \frac{\mathrm{d}V}{n_1 + n_2} - \frac{V \mathrm{d}n_1}{(n_1 + n_2)^2}, \; \frac{\partial x_2}{\partial n_1} \mathrm{d}n_1 = -\frac{n_2 \mathrm{d}n_1}{(n_1 + n_2)^2}.$$

Împărțind prima relație prin a doua se obține succesiv :

$$\frac{\partial \tilde{V}}{\partial x_2} = -\frac{n_1 + n_2}{n_2} \frac{\partial V}{\partial n_1} + \frac{V}{n_2} = -\frac{1}{x_2} \frac{\partial V}{\partial n_1} + \frac{1}{x_2} \frac{V}{n_1 + n_2} =$$

$$= -\frac{1}{x_2} \frac{\partial V}{\partial n_1} + \frac{\tilde{V}}{x_2}$$

sau :

$$\tilde{V} - x_2 \frac{\partial \tilde{V}}{\partial x_2} = \bar{V}_1. \qquad \text{(XXXVI, 1—15)}$$

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Din compararea expresiilor (XXXVI, 1—14) şi (XXXVI, 1—15) rezultă : $AB = \bar{V}_1$. În acelaşi mod se poate arăta că $A'B' = \bar{V}_2$.

Diferenţa $\bar{V}_i - V_i$ dintre volumul molar parţial al unui component din amestec şi volumul său molar din lichidul pur constituie *volumul de exces* V_i^E al componentului considerat :

$$V_i^E = \bar{V}_i - V_i. \qquad \text{(XXXVI, 1—16)}$$

În amestecurile ideale de lichide, volumele de exces V_i^E sînt evident nule. Diferenţa $\tilde{V} - v$ reprezintă volumul molar de exces $\tilde{V}^E$ al amestecului. Este uşor de observat valabilitatea ecuaţiei :

$$\tilde{V}^E = x_1 V_1^E + x_2 V_2^E + \ldots + x_r V_r^E, \qquad \text{(XXXVI, 1—17)}$$

care pentru amestecuri binare devine :

$$\tilde{V}^E = x_1 V_1^E + x_2 V_2^E = x_1(\bar{V}_1 - V_1) + x_2(\bar{V}_2 - V). \qquad \text{(XXXVI, 1—18)}$$

Din ecuaţiile (XXXVI, 1—16) şi (XXXVI, 1—17) rezultă că în amestecurile ideale de lichide, volumele molare de exces ale acestora sînt de asemenea nule ca şi ale componentelor.

În figura XXXVI—2 este reprezentată variaţia volumelor de exces ale componentelor din amestecul binar acetat de etil + iodură de etil, în funcţie de compoziţia amestecului, exprimată prin fracţia molară x_1

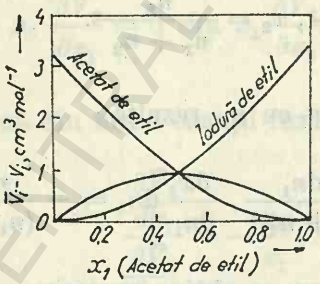


Fig. XXXVI—2. — Volumul de exces al componentelor din amestecul de acetat de etil şi iodură de etil

a acetatului de etil. Volumele molare V_1, V_2 ale componentelor pure sînt egale cu 98,42 cm^3 şi respectiv, 81,14 cm^3. Din figură se vede că, începînd de la iodura de etil pură, volumul său de exces creşte continuu, pînă la acetatul de etil pur. Comportare asemănătoare prezintă volumul de exces al acetatului de etil. În figură este redată şi curba care reprezintă volumul molar de exces al amestecului. Curba pleacă de la $x = 0$, $y = 0$ şi sfîrşeşte la $x = 1$, $y = 0$. Volumul molar de exces are numai valori pozitive, ceea ce oglindeşte creşterea de volum în urma amestecării celor două lichide. Curba trece prin intersecţia curbelor V_1^E, V_2^E. Deoarece în acest punct $V_1^E = V_2^E$ din ecuaţia (XXXVI, 1—18) rezultă :

$$\tilde{V}^E = (\bar{V}_1 - V_1)(x_1 + x_2) = \bar{V}_1 - V_1 = V_1^E. \qquad \text{(XXXVI, 1—19)}$$

La această abscisă, $\tilde{V}^E$ are aceeași valoare ca și volumele de exces ale componentelor.

Figura XXXVI—3, întocmită la fel cu figura precedentă, se referă la amestecul binar alcool etilic—apă, ale căror volume molare individuale sînt 58,65 cm³ și respectiv, 18,06 cm³. Spre deosebire de amestecul precedent, volumele de exces sînt reprezentate aici prin curbe neregulate care

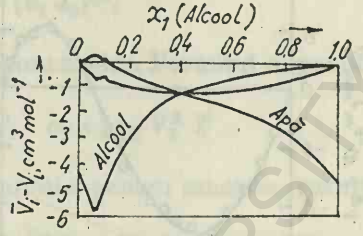


Fig. XXXVI—3. — Volumul de exces al componentelor din amestecul de alcool etilic și apă, în funcție de compoziție.

prezintă maxim (volumul de exces al apei) și minim (volumul de exces a alcoolului). Formarea amestecurilor este însoțită aproape numai de contracții de volum.

Să se observe că, spre deosebire de volumele molare V_1, V_2..., care au numai valori pozitive, ca orice mărimi fizice, volumele molare parțiale și volumele de exces pot avea și valori negative. Volumul molar parțial $\bar{V}_i$ al unui component nu reprezintă volumul ocupat de un mol din acest component în amestec, ci variația unui mare volum de amestec la adăugarea unui mol din componentul considerat. Cînd amestecarea se petrece cu contracție de volum, $\bar{V}_i$ și $\tilde{V}^E$ au valori negative. Așa se comportă, spre exemplu, sistemul ciclooctan—ciclopentan[1] ale cărui volume molare de exces $\tilde{V}^E$, în funcție de fracția molară x_1, sînt reprezentate în figura XXXVI—4. În figură este pusă în evidență și influența temperaturii,

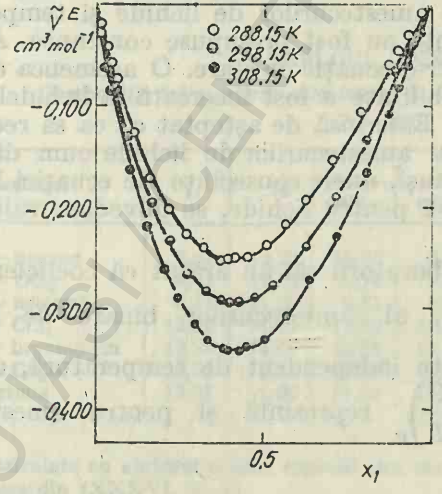


Fig. XXXVI—4. — Volumul molar de exces al amestecului de ciclooctan și ciclopentan.

[1] K. N. Marsh, *International Data Series (I.D.S.). Selected Data on Mixtures.* Ser. A. 2, 128 (1975).

de care depind, în general, atît volumele molare parţiale cît şi cele de exces.

În figura XXXVI—5 este reprezentat volumul molar de exces al amestecului de tetraclorură de carbon—ciclopentan[1] care, în funcţie de

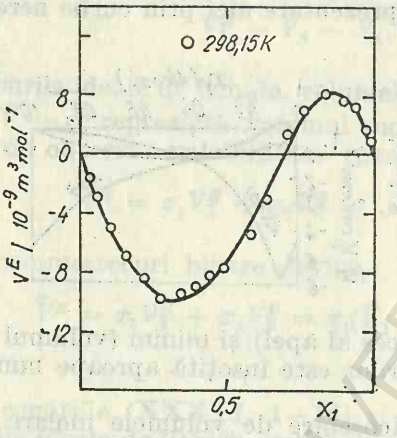


Fig. XXXVI—5. — Volumul molar de exces al amestecului de tetraclorură de carbon şi ciclopentan.

x_1, prezintă atît minim cît şi maxim: amestecarea celor două lichide se petrece atît cu contracţie cît şi cu dilatare de volum, după rapoartele în care sînt amestecate componentele.

2. RELAŢII ÎNTRE VOLUM, TEMPERATURĂ, PRESIUNE

S-au considerat mai înainte relaţiile dintre amestecurile de lichide şi compoziţia acestora. Ar urma să se examineze, în continuare, relaţiile de dependenţă dintre volumele amestecurilor de lichide şi temperatura şi presiunea lor, care mai înainte au fost presupuse constante. Această dependenţă este exprimată printr-o ecuaţie de stare. O asemenea ecuaţie, devenită familiară, a cărei valabilitate a fost încercată la lichidele pure, este ecuaţia lui van der Waals. Este însă de aşteptat ca ea să redea tot aşa de puţin fidel comportarea amestecurilor de lichide cum dădea şi comportarea lichidelor pure; totuşi, unele consecinţe ale ecuaţiei lui van der Waals, deduse în § XVIII, 1 pentru lichide, se dovedesc valabile şi pentru amestecurile de lichide.

Astfel, Hildebrand şi colaboratorii săi au arătat că coeficientul de expansiune termică $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \gamma$, al amestecurilor binare de lichide, depinde numai de volum şi este independent de temperatură, ca şi la lichidele pure. Produsul $T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$ reprezintă şi pentru amestecurile lichide, *presiunea internă*.

[1] G. C. Benson, *International Data Series. Selected Data on Mixtures*, Ser. A., 1, 9 (1973).

Din ecuația (XXVIII, 1—4) rezultă pentru un lichid :

$$a = \gamma V^2 T.$$

Pentru amestecuri binare, constanta a se obține din regula de combinare (XIX, 3—18)

$$a = (a_1 a_2)^{1/2},$$

în care a_1, a_2 sînt constantele componentelor. Formînd expresiile acestora :

$$a_1 = \gamma_1 V_1^2 T, \quad a_2 = \gamma_2 V_2^2 T$$

și introducîndu-le în expresia constantei a pentru amestec, rezultă succesiv :

$$\gamma V^2 T = \gamma_1^{1/2} V_1 T^{1/2} \gamma_2^{1/2} V_2 T^{1/2} = V_1 V_2 (\gamma_1 \gamma_2)^{1/2} T.$$

Deci :

$$\gamma = \frac{V_1 V_2 (\gamma_1 \gamma_2)^{1/2}}{V^2}. \qquad \text{(XXXVI, 2—1)}$$

Din tabloul XXXVI—3 se poate aprecia valabilitatea acestei ecuații. Valorile calculate concordă satisfăcător cu datele experimentale. În penultima coloană a tabloului este adoptată aditivitatea produsului $V\gamma$ și deci valabilitatea expresiei :

$$\gamma = \frac{V_1 \gamma_1 + V_2 \gamma_2}{V}. \qquad \text{(XXXVI, 2—2)}$$

TABLOUL XXXVI—3

Comparație între valorile calculate și experimentale ale coeficientului γ · $T = 25°C$

Amestecul	γ_1	γ_2	γ calc.	γ exp.	Dif.	$\gamma = \frac{V_1\gamma_1 + V_2\gamma_2}{V}$	Dif.
Heptan — benzen	8,41	12,23	10,32	9,59	0,73	9,85	0,26
Heptan — CCl_4	8,41	11,15	9,78	9,38	0,40	9,50	0,12
Heptan — acetonă	8,41	11,00	9,71	9,00	0,71	9,27	0,27
Benzen — CCl_4	12,23	11,15	11,69	11,73	—0,04	11,67	—0,06
Benzen — bromoform	12,23	14,92	13,58	13,70	—0,12	13,56	—0,14
Benzen — CS_2	12,23	12,31	12,27	12,00	0,27	12,26	0,26
CS_2 — acetonă	12,31	11,00	11,66	11,42	0,24	11,59	0,1

Valorile calculate cu ajutorul acestei expresii sînt mai apropiate de datele experimentale decît cele deduse din (XXXVI, 2—1).

În încheiere, să deducem expresiile coeficienților de dilatare și de compresibilitate ai amestecurilor de lichide.

BCU IAȘI CENTRALA UNIVERSITARĂ LIBRARY

Derivînd ecuaţia (XXXVI, 1—7) în raport cu temperatura T, la presiune şi compoziţie constantă, rezultă;

$$\frac{\partial \tilde{V}}{\partial T} = x_1 \frac{\partial \overline{V}_1}{\partial T} + x_2 \frac{\partial \overline{V}_2}{\partial T} + \ldots$$

Prin definiţie, însă:

$$\alpha = \frac{1}{\tilde{V}} \frac{\partial \tilde{V}}{\partial T}, \quad \overline{\alpha}_i = \frac{1}{i} \frac{\partial \overline{V}_i}{\partial T},$$

α fiind coeficientul de dilatare al amestecului, iar $\overline{\alpha}_i$ coeficienţi de dilatare parţiali ai componentelor. Din prima ecuaţie se obţine relaţia:

$$\alpha \tilde{V} = x_1 \overline{V}_1 \overline{\alpha}_1 + x_2 \overline{V}_2 \overline{\alpha}_2 + \ldots$$

Împărţind prin $\tilde{V}$ şi punînd $x_i \frac{\overline{V}_i}{\tilde{V}} = \vartheta_i$ rezultă expresia:

$$\alpha = \vartheta_1 \overline{\alpha}_1 + \vartheta_2 \overline{\alpha}_2 + \ldots = \sum_i \vartheta_i \overline{\alpha}_i. \qquad \text{(XXXVI, 2—3)}$$

Pentru soluţii binare:

$$\vartheta_2 = 1 - \vartheta_1.$$

şi coeficientul de dilatare, α, devine:

$$\alpha = \overline{\alpha}_1 + (\overline{\alpha}_2 - \overline{\alpha}_1)\vartheta_2. \qquad \text{(XXXVI, 2—4)}$$

Cunoscînd unul din coeficienţii de dilatare parţială şi măsurînd coeficientul de dilatare al amestecului se poate deduce celălalt coeficient de dilatare parţial.

Coeficientul de compresibilitate se obţine derivînd ecuaţia (XXXVI, 1—7) în raport cu presiunea la temperatură şi compoziţie constantă:

$$\frac{\partial \tilde{V}}{\partial P} = x_1 \frac{\partial \overline{V}_1}{\partial P} + x_2 \frac{\partial \overline{V}_2}{\partial P} + \ldots$$

Cum:

$$\beta = -\frac{1}{\tilde{V}} \frac{\partial \tilde{V}}{\partial P}, \quad \beta_i = -\frac{1}{i} \frac{\partial \overline{V}_i}{\partial P},$$

rezultă:

$$\beta \tilde{V} = x_1 \overline{V}_1 \beta_1 + x_2 \overline{V}_2 \beta_2 + \ldots,$$

β_1, β_2 ... fiind compresibilităţile parţiale. Divizînd prin $\tilde{V}$, se obţine expresia:

$$\beta = n_1 \overline{V}_1 \beta_1 + n_2 \overline{V}_2 \beta_2 + \ldots, \qquad \text{(XXXVI, 2—5)}$$

în care n_1, n_2 ... reprezintă concentraţia în moli pe cm³. Pentru soluţii sau amestecuri binare, $n_1 \overline{V}_1 = -n_2 \overline{V}_2$ şi expresia devine:

$$\beta = \beta_1 + (\beta_2 - \beta_1) n_2 \overline{V}_2. \qquad \text{(XXXVI, 2—6)}$$

Dacă β_1 şi β_2 păstrează valori constante, β variază liniar cu fracţia de volum $n_2 \overline{V}_2$.

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Capitolul XXXVII

ENERGIA TOTALĂ ȘI CĂLDURA DE AMESTECARE A LICHIDELOR

În acest capitol vor fi considerate numai amestecuri lichide ale căror componente sînt miscibile în orice proporții.

1. ENERGIA UNUI AMESTEC DE LICHIDE

Energia E a unui amestec de lichide, între ale cărui molecule nu se exercită forțe, poate fi exprimată prin relația :

$$E = n_1 E_1 + n_2 E_2 + \ldots, \qquad \text{(XXXVII, 1—1)}$$

în care $n_1, n_2, \ldots$ reprezintă numărul de moli din componentele amestecului, iar $E_1, E_2, \ldots$ *energiile* lor *molare*. Împărțind prin $\sum n_i$, se obține expresia :

$$\tilde{E} = x_1 E_1 + x_2 E_2 + \ldots = \sum x_i E_i, \qquad \text{(XXXVII,1—2)}$$

$\tilde{E}$ fiind energia molară a amestecului și $x_1, x_2, \ldots$ fracțiile molare ale componentelor sale. Cînd între moleculele amestecului au loc interacții, în locul energiilor molare $E_1, E_2, \ldots$ trebuie introduse energiile molare parțiale $\dfrac{\partial E}{\partial n_i}$:

$$E = n_1 \frac{\partial E}{\partial n_1} + n_2 \frac{\partial E}{\partial n_2} + \ldots = n_1 \bar{E}_1 + n_2 \bar{E}_2 + \ldots = \sum n_i \bar{E}_i$$

(XXXVII, 1—3)

sau, trecînd de la cantitățile $n_1, n_2, \ldots$ la fracțiile molare $x_1, x_2, \ldots$ ale componentelor :

$$\tilde{E} = x_1 \bar{E}_1 + x_2 \bar{E}_2 + \ldots = \sum x_i \bar{E}_i. \qquad \text{(XXXVII, 1—4)}$$

Pentru un amestec binar, se obține expresia simplă

$$\tilde{E} = x_1 \bar{E}_1 + x_2 \bar{E}_2 = x_1(\bar{E}_1 - \bar{E}_2) + \bar{E}_2. \qquad \text{(XXXVII, 1—5}$$

Formînd diferența dintre ecuațiile (XXXVII, 1—3) și (XXXVII, 1—1) se obține *energia totală de exces* E^E a amestecului :

$$E^E = n_1(\bar{E}_1 - E_1) + n_2(\bar{E}_2 - E_2) + \ldots = n_1 E_1^E + n_2 E_2^E + \ldots =$$
$$= \sum n_i E_i^E, \qquad \text{(XXXVII, 1—6)}$$

BCU IAȘI CENTRALĂ UNIVERSITY LIBRARY

E_1^E, E_2^E, ... fiind energiile de exces ale componentelor amestecului. În acelaşi mod se obţine *energia molară de exces*, $\tilde{E}^E$ din ecuaţiile (XXXVII, 1—4) şi (XXXVII, 1—3):

$$\tilde{E}^E = x_1(\bar{E}_1 - E_1) + x_2(\bar{E}_2 - E_2) + \ldots = x_1 E_1^E + x_2 \bar{E}_2 + \ldots = \sum x_i E_i^E. \quad \text{(XXXVII, 1—7)}$$

Ecuaţii similare se pot scrie pentru *entalpia* totală a *amestecurilor* lichide. Astfel, în absenţa forţelor intermoleculare poate fi considerată valabilă expresia:

$$H = n_1 H_1 + n_2 H_2 + \ldots = \sum n_i H_i \quad \text{(XXXVII, 1—8)}$$

sau:

$$H = n_1(E_1 + PV_1) + n_2(E_2 + PV_2) + \ldots = \sum n_i(E_i + PV_i), \quad \text{(XXXVII, 1—9)}$$

în care H_1, H_2,... sînt entalpiile molare ale componentelor. În ecuaţia a doua s-a ţinut seamă de semnificarea entalpiei:

$$H = E + PV.$$

În prezenţa forţelor intermoleculare, se obţine H însumînd *entalpiile molare parţiale*:

$$H = n_1 \frac{\partial H}{\partial n_1} + n_2 \frac{\partial H}{\partial n_2} + \ldots = n_1 \bar{H}_1 + n_2 \bar{H}_2 + \ldots = \sum n_i \bar{H}_i \quad \text{(XXXVII, 1—10)}$$

sau:

$$H = n_1\left(\frac{\partial E}{\partial n_1} + P\frac{\partial V}{\partial n_1}\right) + n_2\left(\frac{\partial E}{\partial n_2} + P\frac{\partial V}{\partial n_2}\right) + \ldots$$

$$= n_1(\bar{E}_1 + P\bar{V}_1) + n_2(\bar{E}_2 + P\bar{V}_2) + \ldots = \sum n_i(\bar{E}_i + P\bar{V}_i). \quad \text{(XXXVII, 1—11)}$$

Comparînd ultimele două ecuaţii rezultă:

$$\bar{H}_i = \bar{E}_i + P\bar{V}_i.$$

Trecînd la fracţiile molare, se obţine *entalpia molară* $\tilde{H}$ a amestecului:

$$\tilde{H} = x_1\bar{H}_1 + x_2\bar{H}_2 + \ldots = x_1(\bar{E}_1 + P\bar{V}_1) + x_2(\bar{E}_2 + P\bar{V}_2) + \ldots = \sum x_i\bar{H}_i \quad \text{(XXXVII, 1—12)}$$

Entalpiilor de exces le revin formulele:

$$H^E = n_1(\bar{H}_1 - H_1) + n_2(\bar{H}_2 - H_2) + \ldots = n_1 H_1^E + n_2 H_2^E + \ldots =$$

$$= \sum n_i H_i^E, \quad \text{(XXXVII, 1—13)}$$

BCUIAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$\tilde{H}^E = x_1(\bar{H}_1 - H_1) + x_2(\bar{H}_2 - H_2) + \ldots = x_1 H_1^E + x_2 H_2^E + \ldots = \sum x_i H_i^E. \quad \text{(XXXVII, 1–14)}$$

Pentru amestecurile binare:

$$\tilde{H} = x_1\bar{H}_1 + x_2\bar{H}_2 = x_1(\bar{H}_1 - \bar{H}_2) + \bar{H}_2. \quad \text{(XXXVII, 1–15)}$$

Energiile şi entalpiile de exces stau în strînsă legătură cu căldurile de amestecare, pe care le vom defini în cele ce urmează.

2. CĂLDURI DE AMESTECARE

Se numeşte *căldură integrală de amestecare* a două lichide, cantitatea de căldură ΔQ degajată sau absorbită la amestecarea a n_1 moli dintr-unul din lichide cu n_2 moli din celălalt lichid. Amestecarea efectuîndu-se la presiune constantă, căldura de amestecare măsoară variaţia ΔH_m a entalpiei totale:

$$\Delta Q = \Delta H_m. \quad \text{(XXXVII, 2–1)}$$

Dar variaţia entalpiei totale, în urma amestecării, poate fi scrisă sub forma:

$$\Delta H_m = n_1(\bar{H}_1 - H_1) + n_2(\bar{H}_2 - H_2) = H^E.$$

Căldura de amestecare este deci egală cu entalpia de exces:

$$\Delta Q = \Delta H_m = H^E. \quad \text{(XXXVII, 2–2)}$$

Căldura integrală de dizolvare, raportată la un mol de amestec este numită *căldură molară de amestecare.* Însemnînd-o prin $\Delta\tilde{Q}$, se poate scrie succesiv

$$\Delta\tilde{Q} = \frac{\Delta H_m}{n_1 + n_2}, \quad \Delta\tilde{Q} = \frac{H^E}{n_1 + n_2} = \tilde{H}^E. \quad \text{(XXXVII, 2–3)}$$

Căldura molară de amestecare este deci egală cu entalpia molară de exces.

Diferenţa dintre variaţia de entalpie ΔH_m şi variaţia corespunzătoare de energie ΔE_m este dată de relaţia:

$$\Delta H_m = \Delta E_m + P\Delta V_m,$$

în care ΔV_m este variaţia de volum. În condiţiile experimentale normale ($P = 1$ atm, $T = 25$ °C) această variaţie este redusă şi produsul $P\,\Delta V$ poate fi neglijat: variaţia entalpiei de amestecare poate fi identificată cu variaţia energiei totale ΔE_m. La fel pot fi tratate mărimile de exces H^E, E^E şi $\tilde{H}^E$, $\tilde{E}^E$.

Căldura molară de amestecare a două lichide nepolare abia ajunge la cîteva zeci de calorii (gram). Dacă unul dintre lichide este polar, ea ajunge la sute de calorii, iar cînd ambele lichide sînt polare, poate ajunge la

1 000 calorii. În figura XXXVII—1) este reprezentată entalpia molară de exces (căldura molară de amestecare) a amestecului benzen—n-heptan[1] exprimată în calorii (gram) mol^{-1}, în funcţie de fracţia molară x_1. Din figură rezultă şi influenţa temperaturii asupra entalpiei molare de exces, a cărei valoare ajunge abia la cîteva zeci de calorii. Entalpia de exces fiind pozitivă, amestecarea celor două lichide este însoţită de absorbţie de căldură. La amestecul acetonitril — tetraclorură de carbon, în care unul din lichide este format din molecule polare[2], entalpia de exces reprezentată în funcţie de x_1 în figura XXXVII—2, trece de 200 $cal \cdot mol^{-1}$. În figura XXXVII—3 este redată entalpia molară de exces a sistemului cloroform—tetrahidrofuran, pentru care amestecarea are loc cu degajare de căldură[3]. Din figură reiese, de asemenea, influenţa temperaturii asupra entalpiei de exces a cărei valoare maximă corespunde aici la amestecuri echimoleculare.

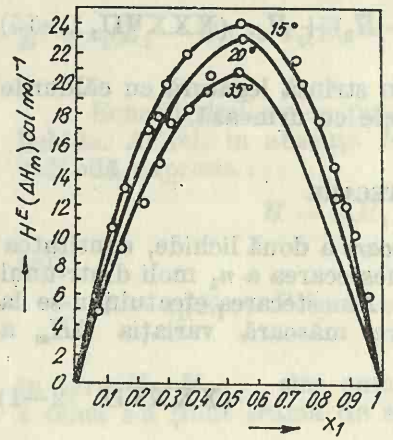


Fig. XXXVII—1. — Entalpia molară de exces a amestecului de benzen şi *n*-heptan.

Entalpia molară de exces poate prezenta valoare maximă ori minimă pentru anumite compoziţii ale amestecului, ca şi volumul de exces, aşa cum reiese din figura XXXVII—4, care se referă la sistemul pentafluor-

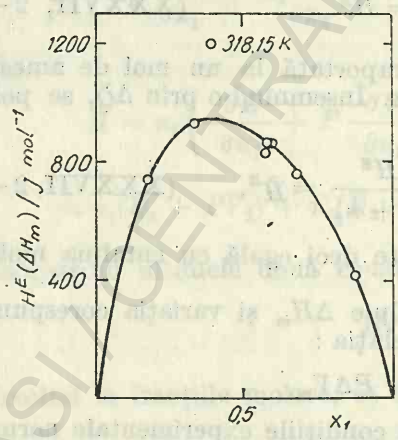


Fig. XXXVII—2. — Entalpia molară de exces a amestecului de acetonitril şi tetraclorură de carbon.

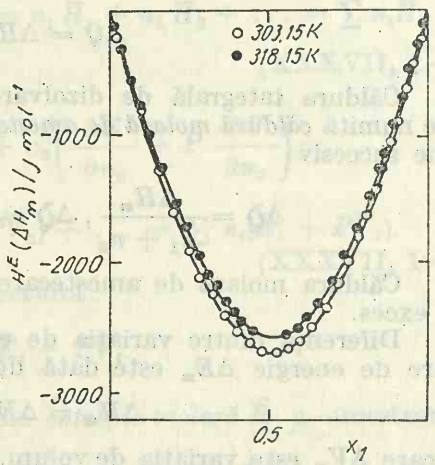


Fig. XXXVII — 3. — Entalpia molară de exces a amestecului de cloroform şi tetrahidrofuran.

[1] Rodica Vîlcu, Florica Stanciu, *Rev. roumaine Chim.*, 11, 175 (1966).
[2] I. Brown, *International Series. Selected Data on Mixtures*, Ser. A, 1, 49 (1973).
[3] M. C. van Ness, M. M. Abbott, *International Series. Selected Data on Mixtures*, 1, 67 (1974).

BCU IAŞI CENTRAL

benzen—benzen[1]. De observat că pentru acest sistem, $\tilde{H}^E$ nu variază cu temperatura[2].

Pentru amestecurile ideale de lichide, căldura molară de amestecare ΔH_m şi entalpia molară de exces $\tilde{H}^E$, care îi este egală, sînt nule ca şi volumul molar de exces.

Se numeşte *căldură diferenţială de amestecare* în raport cu componentul i al amestecului, mărimea definită prin relaţia :

$$\Delta Q_i^{\text{dif.}} = \left(\frac{\partial \Delta H_m}{\partial n_i}\right)_{n_1, n_2 \ldots,} \qquad \text{(XXXVII, 2—4)}$$

ΔH_m fiind căldura integrală de dizolvare. $\Delta Q_i^{\text{dif.}}$ reprezintă căldura degajată adăugînd 1 mol din componentul i la un volum foarte mare de amestec, pentru ca mărimile $n_1, n_2 \ldots$ să rămînă practic constante.

Raportînd operaţia la 1 mol de amestec, se obţine *căldura diferenţială molară de amestecare* $\Delta \tilde{Q}_i^{\text{dif.}}$ pentru componentul considerat :

$$\Delta \tilde{Q}_i^{\text{dif.}} = \left(\frac{\partial \Delta \tilde{H}}{\partial x_i}\right)_{x_1, x_2 \ldots} \qquad \text{(XXXVII, 2—5)}$$

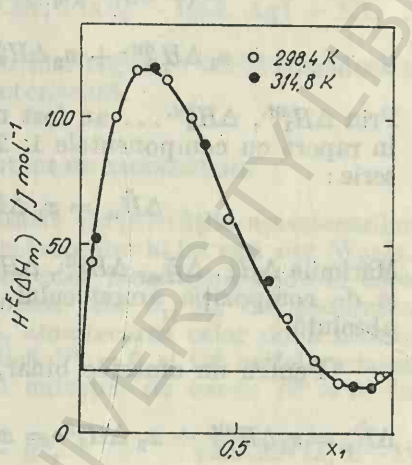


Fig. XXXVII—4. — Entalpia de exces a amestecului de pentafluorbenzen şi benzen.

Dacă n_i sau x_i au valori incomparabil mai mari decît mărimile corespunzătoare ale celorlalte componente, amestecul poate fi privit ca o soluţie diluată în care componentul i este *solvent*, iar celelalte componente, *substanţe dizolvate*. În acest caz căldura diferenţială de amestecare poate fi numită *căldură diferenţială de diluare*. Dacă amestecului i se adaugă dintr-una din aşa-numitele substanţe dizolvate, căldura diferenţială de amestecare este numită *căldură diferenţială de dizolvare*. Aceste două din urmă mărimi au importanţă pentru soluţiile de gaze sau solide în lichide şi la studiul acestora se va reveni asupra lor. Pentru amestecurile de lichide, ele nu se justifică.

Formînd diferenţiala căldurii integrale de dizolvare în raport cu compoziţia amestecului de lichide, se obţine expresia :

$$\mathrm{d}\Delta H_m = \left(\frac{\partial \Delta H_m}{\partial n_1}\right)_{n_2, n_3 \ldots} \mathrm{d}n_1 + \left(\frac{\partial \Delta H_m}{\partial n_2}\right)_{n_1, n_3 \ldots} \mathrm{d}n_2 + \ldots$$

---

[1] D. V. Fenby, *International Series. Selected Data on Mixtures*, Ser. A, 2, 134 (1973).

[2] Pentru amestecuri ternare de lichide : Rodica Vîlcu, Florica Stanciu, *Rev. roumaine Chim.*, 9, 685 (1964); St. cerc. chim., 13, 517 (1964).
H. Kehiaian, W. Sosnkowska — Kehiaian, *Bull. Acad. Polonaise des Sciences. Serie d. Sciences chim.*, XII, 433 (1964).

Integrînd de la 0 la n_1, n_2,... şi menţinînd constantă compoziţia amestecului, rezultă :

$$\Delta H_m = n_1 \left(\frac{\partial\, \Delta H_m}{\partial n_1}\right)_{n_2\ldots} + n_2 \left(\frac{\partial \Delta H_m}{\partial n_2}\right)_{n_1, n_3\ldots} + \ldots \quad \text{(XXXVII,2—5')}$$

$$= n_1 \Delta H_1^{\text{dif.}} + n_2 \Delta H_2^{\text{dif.}} + \ldots$$

Prin $\Delta H_1^{\text{dif.}}$, $\Delta H_2^{\text{dif.}}$... au fost notate căldurile diferenţiale de amestecare în raport cu componentele 1, 2, ...Trecînd la fracţiile molare, se poate scrie :

$$\Delta \tilde{H}_m = x_1 \Delta H_1^{\text{dif.}} + x_2 \Delta H_2^{\text{dif.}} + \ldots \quad \text{(XXXVII,2—6)}$$

Mărimile ΔH_m, $\Delta \tilde{H}_m$, $\Delta H_1^{\text{dif.}}$, $\Delta H_2^{\text{dif.}}$,... depind de temperatură, de presiune şi de compoziţia amestecului dar sînt independente de cantitatea lor absolută.

Pentru un amestec binar, ultima ecuaţie devine :

$$\Delta \tilde{H}_m = x_1 \Delta H_1^{\text{dif.}} + x_2 \Delta H_2^{\text{dif.}} = x\, \Delta H_1^{\text{dif.}} + (1 - x)\, \Delta H_2^{\text{dif.}}, \quad \text{(XXXVII, 2—7)}$$

unde x este fracţia molară a primului component. Dacă îi atribuim acestuia rol de solvent iar celuilalt component, de substanţă dizolvată, ecuaţia precedentă poate fi scrisă sub forma :

$$\Delta \tilde{H}_m = x V^{\text{dif.}} + (1 - x)\, L^{\text{dif.}},$$

în care V^{dif} este căldura diferenţială de diluare, iar L^{dif} căldura diferenţială de dizolvare.

Pentru amestecurile binare de lichide, căldurile diferenţiale de amestecare $\Delta H_1^{\text{dif.}}$ şi $\Delta H_2^{\text{dif.}}$ pot fi determinate pe cale grafică, din variaţia căldurii molare de amestecare ΔH_m cu compoziţia amestecului, după metoda lui Rooseboom, descrisă în § XXXVI, 1, în legătură cu evaluarea volumelor molare parţiale. Intersecţiile cu axa ordonatelor ale tangentei la curba care reprezintă căldura molară de amestecare $\Delta \tilde{H}_m$ în funcţie de fracţiile molare x_1, x_2, dau direct cele două mărimi $\Delta H_1^{\text{dif.}}$ şi $\Delta H_2^{\text{dif.}}$ sau $V^{\text{dif.}}$ şi $L^{\text{dif.}}$.

Energia totală de amestecare ΔE_m şi entalpia de amestecare ΔH_m stau în strînsă legătură cu energia liberă ΔA_m şi entalpia liberă [1] ΔG_m, de amestecare :

$$\Delta A_m = \Delta E_m - T\Delta S_m, \quad \Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m,$$

ΔS_m fiind variaţia de entropie care însoţeşte procesul de amestecare — *entropia de amestecare*. Amestecurile lichide şi soluţiile care nu implică entropia de amestecare ($\Delta S_m = 0$) au fost numite de Hildebrand [2] *ames-*

[1] Vol. I, 1. p. 51—52.

[2] J. H. Hildebrand, *J. Amer. Chem. Soc.*, 51, 66 (1929); J. H. Hildebrand, R. L. Scott, „Regular Solutions", New Jersey, 1962, p. 4.

tecuri, respectiv *soluţii regulare*. O importanţă deosebită revine studiului acestor soluţii. Cîteva amestecuri de lichide moleculare care îndeplinesc cerinţele amestecurilor regulare sînt date în tabloul XXXVII—2. În afară de cîteva amestecuri binare de lichide metalice[1] — Cd + Pb, Cd + Sn, K + Mg — numeroase amestecuri binare de lichide ionice[2] (săruri topite) — AgCl + KCl, AgBr + KBr, $PbCl_2$ + LiCl, AgI + KI... — se comportă ca amestecuri regulare.

Alte aspecte ale amestecurilor şi soluţiilor regulare vor fi considerate în legătură cu alte mărimi care le caracterizează.

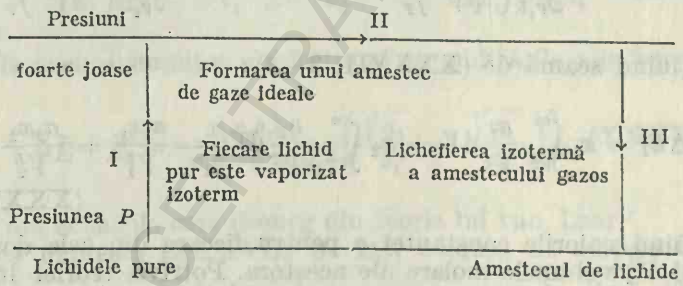
3. TEORIA MOLECULARĂ A CĂLDURII DE AMESTECARE

Prima încercare de a descrie cantitativ proprietăţile amestecurilor de lichide o datorăm lui var Laar, elev şi colaborator al lui van der Waals. În teoria sa, van Laar[3] consideră un amestec binar de lichide în care fracţiile molare ale celor două componente sînt x_1, x_2. Se presupune că, la temperatură şi presiune constantă, amestecarea celor două lichide nu este însoţită de variaţie de volum, adică $V^E = 0$ şi tot astfel variaţia molară a entropiei $\Delta\tilde{S}$ este nulă, adică entropia de exces $S^E = 0$. În aceste condiţii:

$$\tilde{G}^E = \tilde{H}^E \sim \tilde{E}^E, \qquad \text{(XXXVII, 3—1)}$$

$\tilde{G}^E = \Delta\tilde{G}$ fiind entalpia liberă de exces.

Pentru a calcula entalpia totală de amestecare $\Delta\tilde{H} = \tilde{H}^E$, van Laar a imaginat un ciclu izoterm de transformări, în trei trepte. În prima treaptă lichidele pure sînt vaporizate şi aduse la o oarecare presiune foarte coborîtă, în a doua, sînt amestecate la această presiune şi în a treia sînt



lichefiate şi aduse la presiunea iniţială. Variaţia de energie fiind independentă de drumul parcurs, căldura de amestecare se obţine însumînd variaţiile de energie ΔE_I, ΔE_{II}, ΔE_{III} care însoţesc transformările din cele trei trepte:

$$\Delta\tilde{E} = \tilde{E}^E = \Delta E_I + \Delta E_{II} + \Delta E_{III}. \qquad \text{(XXXVII, 3—2)}$$

---

[1] K. Jellinek, op. cit., IV, p. 474.

[2] I. G. Murgulescu, S. Sternberg, *Rev. Chim.* (*Bucureşti*), **2**, 251 (1951); S. Sternberg, ibid., **3**, 1 (1958); S. Sternberg, I. Adorian, I. Galasiu, *Rev. roumaine Chim.*, **11**, 581 (1966).

[3] J. J. van Laar, *Z. Phys.*, **45**, 635 (1927); „Sechs Vorträge über das thermodynamische Potential", Braunschweig, 1906, p. 82.

Variaţia de energie ΔE_I poate fi calculată din ecuaţia :

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{(\partial P}{\partial T}\right)_V - P, \qquad \text{(XXXVII, 3—3)}$$

analoagă ecuaţiei (XV, 3—4). Van Laar admite că fluidul urmează ecuaţia lui van der Waals. În acest caz, din ecuaţia (XXVII, 1—4) rezultă

$$T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{a}{V^2}.$$

Neglijînd presiunea P din ecuaţia (XXXVII, 3—3), se poate scrie :

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = \frac{a}{V^2}. \qquad \text{(XXXVII, 3—4)}$$

Admiţînd valabilitatea ecuaţiei lui van der Waals pentru lichide, exactitatea rezultatelor finale devine, firește, problematică. Variaţia de energie ΔE_I este dată de suma :

$$\Delta E_I = x_1 (\Delta E_I)_1 + x_2 (\Delta E_I)_2,$$

în care $(\Delta E_I)_1$ şi $(\Delta E_I)_2$ reprezintă variaţiile molare de energie ale celor două componente pure, în prima treaptă. Cum :

$$x_1(\Delta E_I)_1 = x_1 \int_{V_1^L}^{\infty} \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T \mathrm{d}V, \quad x_2(\Delta E_I)_2 = x_2 \int_{V_2^L}^{\infty} \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T \mathrm{d}V,$$

rezultă, ţinînd seamă de (XXXVII, 3—4) :

$$\Delta E_I = x_1 \int_{V_1^L}^{\infty} \frac{a_1}{V^2} \mathrm{d}V + x_2 \int_{V_2^L}^{\infty} \frac{a_2}{V^2} \mathrm{d}V = \frac{a_1 x_1}{V_1^L} + \frac{a_2 x_2}{V_2^L}, \qquad \text{(XXXVII, 3—5)}$$

a_1 şi a_2 fiind valorile constantei a pentru fiecare din cele două lichide, iar V_1^L şi V_2^L volumele molare ale acestora. Potrivit teoriei lui van der Waals, sub temperatura critică volumele V_1^L, V_2^L pot fi aproximate prin constantele b_1, b_2. Deci :

$$\Delta E_I = \frac{a_1 x_1}{b_1} + \frac{a_2 x_2}{b_2}. \qquad \text{(XXXVII, 3—6)}$$

La presiunea scăzută la care au fost aduşi vaporii din cele două lichide în treapta I, acestea se comportă ca gaze perfecte, a căror amestecare nu este însoţită de variaţie de energie. În consecinţă :

$$\Delta E_{II} = 0. \qquad \text{(XXXVII, 3—7)}$$

BCU IAŞI CENTRU UNIVERSITY LIBRARY

În treapta a III-a, amestecul celor două gaze perfecte este comprimat izoterm și adus la presiunea inițială. Variația de energie poate fi calculată, de asemenea, din ecuația (XXXVII, 3—4):

$$\Delta E_{III} = \int_{\infty}^{V_{amestec}} \frac{a_{amestec}}{V^2_{amestec}} dV = -\frac{a_{amestec}}{V^L_{amestec}} = -\frac{a_{amestec}}{b_{amestec}}. \quad (XXXVII,3-8)$$

Pentru variația de energie $\Delta\tilde{E} = \tilde{E}^E$ se obține astfel expresia:

$$\Delta\tilde{E} = \tilde{E}^E = \frac{x_1 a_1}{b_1} + \frac{x_2 a_2}{b_2} - \frac{a_{amestec}}{b_{amestec}}. \quad (XXXVII, 3-9)$$

Pentru evaluarea constantelor $a_{amestec}$, $b_{amestec}$, van Laar a utilizat expresiile:

$$\sqrt{a_{amestec}} = x_1\sqrt{a_1} + x_2\sqrt{a_2}, \quad b_{amestec} = x_1 b_1 + x_2 b_2. \quad (XXXVII, 3-10)$$

Prima din cele două ecuații decurge din reducerea forțelor intermoleculare la interacții dintre perechi de molecule, iar constanta $a_{amestec}$ la media geometrică a constantelor a_1, a_2. A doua ecuație rezultă din condiția pusă la început: $V^E = 0$.

Din ecuațiile (XXXVII, 3—9) și (XXXVII, 3—10), se obține expresia:

$$\Delta\tilde{E} = E^E = \frac{x_1 a_1}{b_1} + \frac{x_2 a_2}{b_2} - \frac{(x_1\sqrt{a_1} + x_2\sqrt{a_2})^2}{x_1 b_1 + x_2 b_2}.$$

Aducînd la același numitor și efectuînd simplificările algebrice, rezultă:

$$\Delta\tilde{E} = \tilde{E}^E = \frac{x_1 x_2 b_1 b_2}{x_1 b_1 + x_2 b_2}\left(\frac{\sqrt{a_1}}{b_1} - \frac{\sqrt{a_2}}{b_2}\right)^2. \quad (XXXVII, 3-11)$$

Este una din ecuațiile care decurg din teoria lui van Laar[1].

După expresia (XXXVII, 3—11), căldura de amestecare a două lichide nu poate avea decît valori pozitive sau nule, cînd $\frac{\sqrt{a_1}}{b_1} = \frac{\sqrt{a_2}}{b_2}$. Acest din urmă caz ar putea interveni cînd cele două componente ale amestecului ar avea aceeași presiune critică, deoarece potrivit ecuației (XVII, 3—9), $P_c = \frac{a}{27b^2}$. Experiența arată însă că numeroase amestecuri binare se formează cu degajare de căldură: căldura lor de amestecare are

---

[1] Pentru deducerea sistematică a altor ecuații care rezultă din teoria van Laar: J. H. HILDEBRAND, W. SCOTT, op. cit., p. 89; J. M. PRAUSNITZ, „Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase", New Jersey, 1969, p. 267.

BCU Cluj / CENTRUL UNIVERSITY LIBRARY

valori negative : $\tilde{E}^E \sim \tilde{H}^E < 0$. Aşa este sistemul cloroform—tetrahidrofuran, a cărui entalpie de exces este reprezentată în figura XXXVII—3. Ecuaţia (XXXVII, 3—11) nu redă nici măcar calitativ căldura de amestecare a sistemelor lichide. Înlocuirea constantelor b_1, b_2, prin volumele molare V_1^L, V_2^L nu aduce o îmbunătăţire esenţială ecuaţiei[1].

Teoria lui van Laar a fost fundamental îmbunătăţită de Hildebrand şi Scatchard [2], eliberînd-o de limitările pe care le implică utilizarea ecuaţiei lui van der Waals. În teoria lui Hildebrand şi Scatchard se admite, ca şi în teoria lui van Laar, că interacţiile moleculare se exercită numai între perechi de molecule, iar la presiune şi temperatură constante, volumul de exces $\tilde{V}^E$ al amestecului de lichide este egal cu zero : $\tilde{V}^E = 0$.

În noua teorie, energia molară de vaporizare H^v, egală cu diferenţa dintre entalpia molară H_{gaz}^{ideal} şi entalpia molară H^L a unui lichid este dată de relaţia :

$$H^v = H^L - H_{gaz}^{ideal} = cV^L, \qquad \text{(XXXVII, 3—12)}$$

în care constanta c este numită[3] „densitate a energiei de coeziune". Treapta cheie în desfăşurarea teoriei constă în generalizarea acestei relaţii pentru un amestec binar de lichide. Entalpia de vaporizare a unui mol de amestec devine :

$$-(H_m - H_{mgaz}^{ideal}) = \frac{c_{11}V_1^2x_1^2 + 2c_{12}V_1V_2x_1x_2 + c_{22}V_2^2x_2^2}{x_1V_1 + x_2V_2}, \qquad \text{(XXXVII, 3—13)}$$

H_m fiind entalpia molară a amestecului binar de lichide, iar $H_{m\,gaz}$, entalpia molară a amestecului gazos rezultat în urma vaporizării ; V_1 şi V_2 sînt volumele molare ale celor două lichide pure, pentru a căror notaţie s-a renunţat la superscriptul L, ca şi pentru entalpia H_m. Făcînd succesiv $x_1 = 1$, $x_2 = 1$, se obţin relaţiile :

$$\begin{aligned} -(H_1 - H_{1gaz}^{ideal}) &= c_{11}V_1, \text{ cînd } x_1 = 1 ; \\ -(H_2 - (H_{2\,gaz}^{ideal}) &= c_{22}V_2 \quad ,, \quad x_2 = 1, \end{aligned} \qquad \text{(XXXVII, 3—14)}$$

în care H_1, H_2 sînt entalpiile molare ale lichidelor pure, iar H_{1gaz}^{ideal} şi H_{2gaz}^{ideal} ale gazelor corespunzătoare, rezultate din vaporizare. Regăsim relaţii asemănătoare cu (XXXVII, 3—12), valabilă pentru un lichid pur, ceea ce justifică generalizarea redată prin ecuaţia (XXXVII, 3—13). Parametrul c_{11} se referă la interacţiile dintre moleculele din primul lchid, c_{22} la interacţiile dintre moleculele din lichidul al doilea, iar c_{12} la interacţiile dintre molecula diferită (din primul şi al doilea lichid).

---

[1] J. J. van Laar, R. Lorenz, *Z. anorg. Chem.*, **146**, 42 (1925).

[2] G. Scatchard, *Chem. Rev.*, **8**, 321 (1931) ; *J. Am. Chem. Soc.*, **56**, 995 (1934) ; *Trans. Faraday Soc.*, 33, 160 (1931) ; J. H. Hildebrand, S. E. Wood, *J. Chem. Phys.*, **1**, 817 (1933).

[3] J. H. Hildebrand, *J. Am. Chem. Soc.*, **47**, 1067 (1919).

Prin definiţie, căldura molară de amestecare $\Delta\tilde{H}_m$ este dată de relaţia:

$$\Delta\tilde{H}_m = \tilde{H}^E = H_m - (x_1H_1 + x_2H_2), \qquad \text{(XXXVII, 3—15)}$$

care se obţine formînd diferenţa dintre H_m din ecuaţia (XXXVII, 3—13) şi:

$$- [x_1(H_1 - H_{1gaz}^{ideal}) + x_2(H_2 - H_{2gaz}^{ideal})].$$

Gazele fiind ideale, $H_{mgaz}^{ideal} - (x_1 H_{1gaz}^{ideal} + x_2 H_{2gaz}^{ideal}) = 0$, amestecarea acestora nefiind însoţită de efecte termice. Din (XXXVII, 3—13) şi (XXXVII, 3—14) rezultă astfel, următoarea expresie pentru căldura de amestecare:

$$\Delta\tilde{H}_m = c_{11}x_1V_1 + c_{22}x_2V_2 - \frac{c_{11}x_1^2V_1^2 + 2c_{12}x_1x_2V_1V_2 + c_{22}x_2^2V_2^2}{x_1V_1 + x_2V_2}.$$

Aducînd la acelaşi numitor şi efectuînd reducerile de termeni rezultă:

$$\Delta\tilde{H}_m = (c_{11} + c_{22} - 2c_{12})\frac{x_1x_2V_1V_2}{x_1V_1 + x_2V_2}. \qquad \text{(XXXVII, 3—16)}$$

Introducînd fracţiile volumetrice, definite prin relaţiile:

$$\varphi_1 = \frac{x_1V_1}{x_1V_1 + x_2V_2}, \quad \varphi_2 = \frac{x_2V_2}{x_1V_1 + x_2V_2}, \qquad \text{(XXXVII, 3—17)}$$

expresia căldurii de amestecare devine:

$$\Delta\tilde{H}_m = (c_{11} + c_{22} - 2c_{12})(x_1V_1 + x_2V_2)\varphi_1\varphi_2. \qquad \text{(XXXVII, 3—18)}$$

Pentru evaluarea parametrului c_{12}, Hildebrand şi Scatchard utilizează o relaţie de forma (XIX, 3—15):

$$c_{12} = (c_{11}c_{22})^{1/2}.$$

Introducînd-o în expresia (XXXVII, 3—18), rezultă:

$$\Delta\tilde{H}_m = (x_1V_1 + x_2V_2)\varphi_1\varphi_2(c_{11}^{1/2} - c_{22}^{1/2})^2. \qquad \text{(XXXVII, 3—19)}$$

Punînd:

$$\delta_1 = c_{11}^{1/2} = \left(\frac{E_1^v}{V_1}\right)^{1/2}, \quad \delta_2 = c_{22}^{1/2} = \left(\frac{E_2^v}{V_2}\right)^{1/2}, \qquad \text{(XXXVII, 3—20)}$$

unde E_1^v şi E_2^v sînt energiile molare de vaporizare ale componentelor amestecului, rezultatul precedent poate fi scris sub forma:

$$\Delta\tilde{H}_m = (x_1V_1 + x_2V_2)\left[\left(\frac{H_1^v}{V_1}\right)^{1/2} - \left(\frac{H_2^v}{V_2}\right)^{1/2}\right]^2 \varphi_1\varphi_2 \qquad \text{(XXXVII, 3—21)}$$

$$= (x_1V_1 + x_2V_2)\,(\delta_1 - \delta_2)^2\varphi_1\varphi_2.$$

Mărimile δ_1, δ_2, definite mai sus, sînt numite *parametri de amestecare* sau *parametri de dizolvare*. Sînt în general funcţii de temperatură, dar diferenţa lor este adesea aproape independentă de temperatură.

Pentru o completare a teoriei, Scatchard şi Hildebrand adaugă ipoteza adiţională că la presiune şi temperatură constantă entropia de exces este nulă. În urma eliminării entropiei de exces, se poate scrie:

$$\tilde{G}^E = \tilde{H}^E. \qquad \text{(XXXVII, 3—22)}$$

Pentru această simplificare, ecuaţiile (XXXVII, 3—16), (XXXVII, 3—18), (XXXVII, 3—19) — (XXXVII, 3—21) devin ecuaţii ale amestecurilor şi soluţiilor regulare.

Parte din consecinţele care decurg din această din urmă relaţie vor fi reluate mai jos, în cadrul altor capitole, parte în termodinamica chimică.

TABLOUL XXXVII—1

Volumele molare şi parametrii de amestecare ai unor lichide nepolare. $T = 25°C$

Lichidul	V, $cm^3 \cdot mol^{-1}$	δ, $cal^{1/2} \cdot cm^{-\frac{3}{2}}$
Izo-pentan	117	6,8
n-Pentan	116	7,1
n-Hexan	132	7,3
n-Octan	164	7,5
n-Hexadecan	294	8,0
Ciclohexan	109	8,2
Tetraclorură de carbon	97	8,6
Etilbenzen	123	8,8
Toluen	107	8,9
Benzen	89	9,2
Stiren	116	9,3
Sulfură de carbon	61	10,0

În tabloul XXXVII—1 sînt date valorile parametrilor de amestecare ai cîtorva lichide nepolare[1]. Diferenţa dintre parametrii de amestecare ai componentelor unui amestec constituie o măsură a neidealităţii amestecului. Din tablou se vede imediat că în timp ce amestecurile binare ale hidrocarburilor alifatice sînt aproape ideale, amestecurile de hidrocarburi alifatice şi aromatice se îndepărtează apreciabil de idealitate.

Ecuaţiile amestecurilor regulare dau o reprezentare semicantitativă pentru numeroase amestecuri formate din lichide nepolare. Din cauza ipotezelor simplificatoare utilizate la deducerea lor, o concordanţă completă între datele experimentale şi rezultatele calculate cu ajutorul acestor ecuaţii nu este de aşteptat. Pentru estimări preliminare, aproximative, ecuaţiile amestecurilor regulare se dovedesc însă de reală utilitate.

[1] J. M. Prausnitz, op. cit., p. 273.

Pentru a da o idee despre valabilitatea ecuațiilor amestecurilor regulare s-a întocmit tabloul XXXVII—2, care permite compararea între fracțiile molare experimentale ale unui component al amestecului, pentru care căldura de amestecare ajunge la valoarea sa maximă și fracțiile molare corespunzătoare, calculate din ecuațiile amintite [1]. Formula de calcul se obține înlocuind în ecuația (XXXVII, 3—16) una din fracțiile molare (spre exemplu x_1) în funcție de cealaltă, utilizînd condiția $x_1 + x_2 = 1$; se formează apoi derivata $\frac{\partial \Delta \tilde{H}_m}{\partial x_2}$, se anulează și ecuația obținută se rezolvă în raport cu x_2. Se ajunge la rezultatul:

$$x_{2\max} = \frac{V_1^{1/2}}{V_1^{1/2} + V_2^{1/2}}, \qquad \text{(XXXVII, 3—23)}$$

în care V_1 și V_2 sînt volumele molare ale componentelor amestecului.

TABLOUL XXXVII—2

Fracția molară $x_{2\max}$ pentru care $\Delta \tilde{H}_m$ are valoare maximă

Amestecul	T, °K	V_1, cm³ · mol⁻¹	V_2, cm³ · mol⁻¹	$\Delta \tilde{H}_m^{\max}$ cal · mol⁻¹	$x_{2\max}$ exper.	$x_{2\max}$ calc.
n-Hexan + ciclohexan	293	132	109	53	0,60	0,53
n-Hexan + n-hexadecan	293	132	294	30	0,48	0,40
izo-Octan + n-hexadecan	293	166	294	55	0,42	0,43
Perfluoro-n-hexan + n-hexan	298	205	131	516	0,52	0,55
Perfluoro-n-heptan + izooctan	298	205	166	508	0,51	0,53
Benzen + n-hexan	293	89	132	208	0,45	0,45
Benzen + ciclohexan	298	89	109	182	0,50	0,47
Benzen + n-heptan	293	89	147	233	0,45	0,44
Toluen + n-heptan	293	107	147	133	0,50	0,46
Tetraclorură de carbon + + ciclohexan	298	97	109	40	0,47	0,48
Tetraclorură de carbon + + iodură de metil	298	97	63	67	0,45	0,55
Tetraclorură de carbon + + tetraclorură de siliciu	298	97	115	32	0,60	0,47
Acetonă + sulfură de carbon	298	73	60	336	0,5	0,53

Cu puține excepții, concordanța dintre fracția molară $x_{2\max}$ determinată experimental și cea calculată este foarte bună.

Pentru unul și același amestec binar de lichide, expresia:

$$(c_{11} + c_{22} - 2c_{12})\, V_1 V_2 = A$$

este constantă, independentă de compoziția amestecului. Din ecuația (XXXVII, 3—16) rezultă atunci:

$$\frac{x_1 V_1 + x_2 V_2}{x_1 x_2}\, \Delta \tilde{H}_m = A. \qquad \text{(XXXVII, 3—24)}$$

[1] J. H. Hildebrand, R. L. Scott, op. cit., p. 95.

BCU IAȘI CENTRALA UNIVERSITARĂ LIBRARY

Valabilitatea ecuațiilor amestecurilor regulare, deduse mai sus, implică astfel exactitatea acestei ecuații. Așa cum rezultă din tabloul XXXVII—3, din care datele se referă la amestecul tetraclorură de carbon + ciclohexan[1], cerințele ecuației (XXXVII, 3—24) sînt îndeplinite satisfăcător: A păstrează o valoare aproape constantă, independentă de compoziția amestecului.

TABLOUL XXXVII—3

Constanta A pentru amestecul $CCl_4 + C_6H_{12}$
$V_1 = 97\ cm^3 \cdot mol^{-1}$; $V_2 = 109\ cm^3 \cdot mol^{-1}$; $T = 298°K$

x_1	$x_1V_1 + x_2V_2$	x_1x_2	$\Delta\tilde{H}_m$, $J \cdot mol^{-1}$	A
0,09347	107,88	0,08473	54,85	69 835
0,21369	106,45	0,1680	109,37	69 290
0,30576	105,33	0,2123	138,96	68 940
0,39949	104,21	0,2399	158,17	68 710
0,50066	103,03	0,2500	166,33	68 550
0,61674	101,60	0,2364	158,60	68 160
0,69365	100,67	0,2125	143,77	68 113
0,79246	99,49	0,1645	112,87	68 278
0,92372	97,92	0,07046	49,32	68 538

Pentru alte amestecuri de lichide, la care diferențele dintre valorile fracțiilor molare x_{max}, din ultimele coloane ale tabloului XXXVII—2, sînt mai mari, exigențele ecuației (XXXVII, 3—24) sînt îndeplinite mai puțin exact.

Ecuațiile amestecurilor regulare nu se limitează la sisteme binare ci pot fi extinse la amestecuri formate din mai multe componente. Astfel, generalizînd ecuația (XXXVII, 3—13) pentru amestecuri lichide de n componente, se poate scrie:

$$(H_m - H_{mgaz}^{ideal}) = \frac{\sum_i^n \sum_j^n c_{ij} V_i V_j x_i x_j}{\sum_i^n x_i V_i}. \qquad \text{(XXXVII, 3—25)}$$

Fracția volumetrică, φ_j, din (XXXVII, 3—17) devine acum:

$$\varphi_j = \frac{x_j V_j}{\sum_i^n x_i V_i}. \qquad \text{(XXXVII, 3—26)}$$

Căldurii de amestecare din (XXXVII, 3—15) îi revine acum expresia:

$$\Delta\tilde{H}_m = \tilde{H}^E = H_m - \sum_i^n x_i H_i. \qquad \text{(XXXVII, 3—27)}$$

Densitatea energiei de coeziune c_{ij} este dată de media geometrică:

$$c_{ij} = (c_{ii}\, c_{jj})^{1/2}, \qquad \text{(XXXVII, 3—28)}$$

ca și la amestecurile binare. Aceste ecuații pot servi pentru estimarea mărimilor de echilibru ale amestecurilor multicomponente formate din molecule nepolare.

---

[1] Pentru căldurile de amestecare în funcție de x_1: K. N. Marsh, *International Data Series. Selected Data on Mixtures*, Ser. A, 1, 43 (1973).

Capitolul XXXVIII

TENSIUNEA DE VAPORI A AMESTECURILOR DE LICHIDE

Studiul tensiunii de vapori a amestecurilor de lichide prezintă importanţă deosebită atît teoretică cît şi practică. Distilarea, separarea prin distilare a componentelor unui amestec de lichide, sînt teme frecvent întîlnite în industria chimică şi petrolieră. Pentru abordarea lor, cunoaşterea legilor privitoare la tensiunea de vapori a amestecurilor de lichide este nu numai utilă, dar necesară.

Vom considera şi în cele ce urmează amestecuri de lichide miscibile în orice proporţii.

1. AMESTECURI IDEALE DE LICHIDE. LEGEA LUI RAOULT

Tensiunile parţiale de vapori p_1, p_2, ale componentelor unor amestecuri binare de lichide, cum sînt clorura de etilenă + benzen sau bromura de propilenă + bromura de etilenă, sînt legate de fracţiile molare corespunzătoare x_1, x_2 din amestecul lichid, prin relaţii deosebit de simple:

$$p_1 = p_1^0 x_1, \quad p_2 = p_2^0 x_2, \qquad \text{(XXXVIII 1—1)}$$

în care p_1^0 şi p_2^0 reprezintă tensiunile de vapori ale componentelor pure.

Relaţiile (XXXVIII, 1—1) sînt expresii ale legii lui Raoult[1]. Amestecurile de lichide care urmează legea lui Raoult formează clasa *amestecurilor ideale*. Tensiunea parţială p_i a unui component dintr-un amestec ideal, format din mai multe lichide, este dată de relaţia:

$$p_i = p_i^0 x_i, \qquad \text{(XXXVIII, 1—2)}$$

p_i^0 fiind tensiunea de vapori a componentului pur, iar x_i fracţia sa molară din amestecul lichid.

Presiunea totală P a amestecului ideal de lichide se obţine însumînd presiunile parţiale ale componentelor:

$$P = \Sigma p_i = \Sigma p_i^0 x_i . \qquad \text{(XXXVIII, 1—3)}$$

---

[1] F. M. Raoult, *Z. phys. Chem.*, 2, 353 (1888).

Pentru un asemenea amestec binar, rezultă:

$$P=p_1+p_2=p_1^0x_1+p_2^0x_2=p_2^0+(p_1^0-p_2^0)x_1=p_1^0+(p_2^0-p_1^0)x_2. \quad \text{(XXXVIII, 1—4)}$$

Valabilitatea legii lui Raoult a fost verificată experimental de Zawidzki[1] determinînd tensiunile parţiale de vapori ale componentelor din cele două amestecuri binare ideale, menţionate mai sus, în funcţie de fracţiile molare corespunzătoare din faza lichidă. În tabloul XXXVIII—1 sînt date rezultatele obţinute la amestecul bromură de propilenă + bromură de etilenă pentru temperatura de 85,05 °C. Potrivit legii lui Raoult,

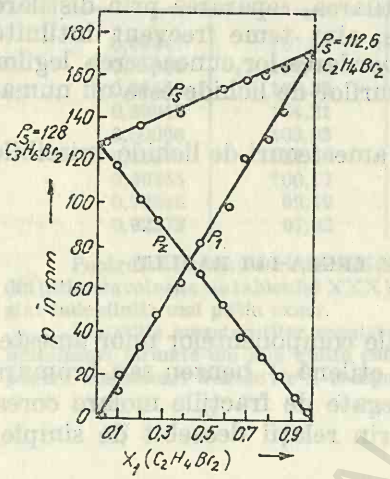


Fig. XXXVIII—1. — Tensiunile de vapori ale unui amestec ideal de lichide.

TABLOUL XXXVIII—1

Aplicarea legii lui Raoult la amestecul bromură de propilenă + bromură de etilenă. T = 85,05°C

x_1	p_1, mm Hg	$\frac{p_1}{x_1}$
0,2221	29,4	132,3
0,2916	37,3	128,0
0,3046	38,1	125,0
0,4062	52,9	130,2
0,4180	52,9	126,6
0,5263	67,7	128,6
0,6203	79,3	127,8
0,7203	92,5	128,4
0,8005	102,5	128,0
0,8596	110,4	128,4
0,9148	117,1	128,0
0,9346	120,1	128,0
0,9641	123,8	128,4
0,9824	126,5	128,7
1,0000	127,2	127,2
		128,3

între tensiunile parţiale p_1 ale bromurii de propilenă şi fracţia sa molară x_1 trebuie să existe un raport constant, egal cu tensiunea bromurii pure. În limita erorilor experimentale, exigenţa legii lui Raoult este îndeplinită.

Rezultate asemănătoare au fost obţinute de Zawidzki şi pentru celălalt amestec binar, clorură de etilenă+benzen.

În figura XXXVIII—1, rezultatele obţinute de Zawidzki pentru amestecul bromură de etilenă + bromură de propilenă sînt reprezentate grafic. În abscise sînt date fracţiile molare x_1 ale bromurii de etilenă, iar în ordonate, tensiunile parţiale p_1, p_2 ale celor două componente. Tensiunea parţială p_1 a bromurii de etilenă creşte liniar cu fracţia sa molară x_1 pînă la 172,6 mm Hg care, la temperatura de

[1] J. v. Zawidzki, *Z. phys. Chem.*, **35**, 129 (1900).

experiență, reprezintă tensiunea de vapori a bromurii pure. Tot astfel, tensiunea parțială p_2 a bromurii de propilenă crește proporțional cu fracția sa molară x_2, de la 0 la 127,2 mmHg, pentru bromura pură. Tensiunea totală P este reprezentată prin dreapta care unește cele două puncte p_1^0, p_2^0 care corespund tensiunilor celor două componente pure ale amestecului.

În § XXXVII,1 și § XXXVII,2 s-a arătat că pentru amestecurile ideale de lichide, volumul molar de exces $\tilde{V}^E$ și entalpia molară de exces $\tilde{H}^E$ sînt egale cu zero. Amestecurile ideale urmînd și legea lui Raoult, idealitatea unui amestec de lichide este caracterizată prin următoarele trei condiții:

$$\tilde{V}^E = 0, \quad \tilde{H}^E = 0, \quad p_i = p_i^0 x_i. \qquad \text{(XXXVIII, 1—5)}$$

Puține amestecuri de lichide moleculare îndeplinesc riguros aceste condiții. La cele două amestecuri binare studiate de Zawidzki, menționate mai înainte, se mai pot adăuga amestecurile: benzen + brom benzen, tetraclorură de carbon + toluen, benzen+toluen, amestecurile în care moleculele componentelor diferă prin substituiri de izotopi cum ar fi $C_6H_6+C_6D_6$. Un alt număr de amestecuri de lichide prezintă însușiri care le apropie de amestecurile ideale: tabloul XXXVIII—2. Ele pot fi numite amestecuri *aproape* ideale [1]. În coloana a doua din tablou, abaterea amestecurilor de la idealitate este dată prin presiunea totală de exces $P - P_i$ exprimată în procente din presiunea totală a componentelor pure.

TABLOUL XXXVIII—2

Amestecuri aproape ideale de lichide

Amestecul	$\frac{100(P - P_i)}{P_i}$	T, °C	$\pm (\delta_2 - \delta_1)$ 25°C
n-C_7H_{16} + izo-C_8H_{18}	−0,5	97,2	0,6
n-C_7H_{16} + ciclo-$C_6H_{11}CH_3$	0	97,2	0,4
n-C_7H_{16} + n-C_8H_{18}	−0,06	97,2	0,1
n-C_7H_{16} + $C_2H_5CH = CHC_3H_7$	0	97,2	—
C_6H_6 + $CHCl_3$	0,8	20,0	0,15
ciclo-C_5F_{10} + n-C_5F_{12}	−0,2	25	0,32
$(C_4F_9)_3N$ + n-C_6F_{14}	0,4	25	0,02

În ultima coloană, abaterea de la idealitate este oglindită în diferența $(\delta_2 - \delta_1)$ dintre parametrii de amestecare, definiți prin ecuația (XXXVII, 3—21). La studiul soluțiilor de gaze și solide în lichide vom vedea că soluțiile diluate se comportă, de asemenea, ca amestecuri ideale de lichide.

Marea majoritate a amestecurilor de lichide au însă proprietăți prin care diferă sensibil de amestecurile ideale. De amestecurile neideale și de abaterea lor de la idealitate urmează să ne ocupăm în cele ce urmează.

[1] J. H. Hildebrand, R. L. Scott, op. cit., p. 134.

2. AMESTECURI NEIDEALE DE LICHIDE. ACTIVITATEA COMPONENTELOR

Curbele tensiunilor de vapori ale componentelor amestecurilor neideale de lichide se pot plasa deasupra sau sub dreptele care corespund legii lui Raoult. În primul caz, curbele tensiunilor parţiale de vapori sînt considerate *pozitive*, în celălalt caz, *negative*.

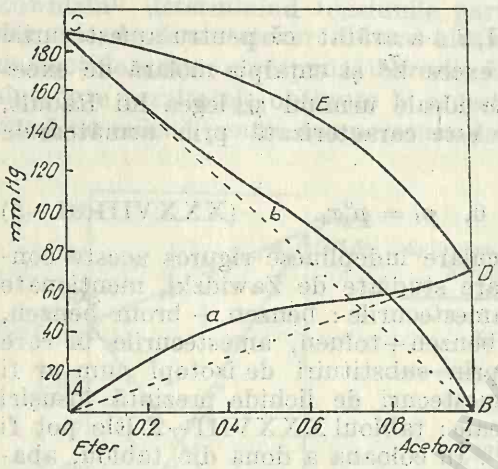


Fig. XXXVIII—2. — Amestec binar de lichide cu tensiuni parţiale de vapori pozitive.

În amestecul binar de eter şi acetonă, spre exemplu, curbele tensiunilor parţiale de vapori sînt pozitive[1]. La 0°C se obţin curbele din figura XXXVIII—2. Curba *a* redă tensiunile parţiale ale acetonei, iar curba *b*, tensiunile parţiale ale eterului, în funcţie de compoziţia amestecului. Curba *CED* reprezintă tensiunea totală de vapori a amestecului celor două lichide. Dreptele care corespund legii lui Raoult sînt trasate punctat. Curbele *a*, *b* se suprapun peste acestea din urmă numai spre punctele *C*, *D* unde fracţiile molare ale celor două componente au valori mici şi reprezintă, respectiv, soluţii diluate de acetonă în eter şi de eter în acetonă.

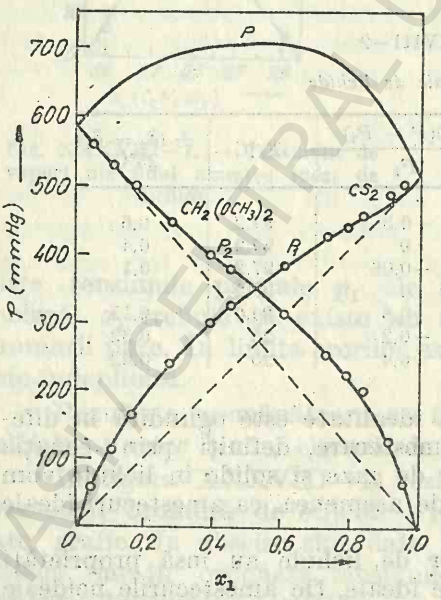


Fig. XXXVIII—3. — Amestec binar de lichide a cărui tensiune totală de vapori prezintă maxim.

În amestecul de eter şi acetonă, curba tensiunii totale de vapori *CED* nu prezintă maxim. În alte amestecuri de lichide, cum este sistemul $CS_2 + CH_2(OCH_3)_2$ (metilal) această curbă prezintă un maxim. În figura XXXVIII—3 sînt reproduse datele obţinute de Zawidzki pentru temperatura de 25,17 °C. În abscise sînt date fracţiile molare ale sulfurii de carbon din amestecul lichid. Ca şi în exemplul precedent, curbele tensiunilor parţiale de vapori urmează legea lui Raoult spre extremităţile lor superioare. Curba tensiunii totale de vapori prezintă un maxim.

Curbă pozitivă fără maxim pentru tensiunea totală de vapori,

[1] E. H. J. Cunaeus, *Z. phys. Chem.*, 36, 232 (1901).

prezintă şi sistemul $C_6H_6 + CCl_4$ (la 50°C), iar dintre sistemele cărora le revin curbe cu maxim (la 50°C) menţionăm amestecurile CCl_4 + acetat de etil, $CCl_4 + C_2H_5I$, C_2H_5I + acetat de etil, cercetate toate de Zawidzki.

Există numeroase amestecuri binare de lichide la care curbele tensiunilor parţiale şi totale de vapori sînt negative, situîndu-se sub dreptele care corespund legii lui Raoult. La unele, curbele tensiunilor

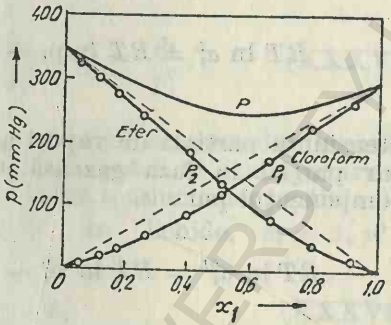


Fig. XXXVIII—4. — Amestec binar de lichide cu tensiuni de vapori negative.

totale de vapori pot prezenta minime. Aşa sînt sistemele: $H_2O + HCl$, $H_2O + HBr$, $CHCl_3$+eter. Ultimul amestec a fost studiat de Zawidzki, Beckmann şi Faust[1] la 28,15, 35,17, 40,4 şi 55,10 °C. În figura XXXVIII—4 este redată diagrama obţinută de Zawidzki la 35,17 °C. În abscise este dată fracţia molară x_1 a cloroformului.

Unele amestecuri lichide, printre care $H_2O + CH_3OH$, $H_2O + C_2H_5OH$, $H_2O + C_3H_7OH$, $H_2O + C_5H_5N$ (piridină), prezintă curbe complicate pentru tensiunile de vapori. În figura XXXVIII-5 sînt reprezentate tensiunile de vapori ale amestecului apă + piridină, studiat de Zawidzki, la 80°C. Tensiunile parţiale de vapori ale piridinei sînt parte pozitive, parte negative. Curbele tensiunilor ambelor componente se apropie de dreptele lui Raoult numai spre extremităţile superioare. Curba tensiunii totale prezintă un maxim.

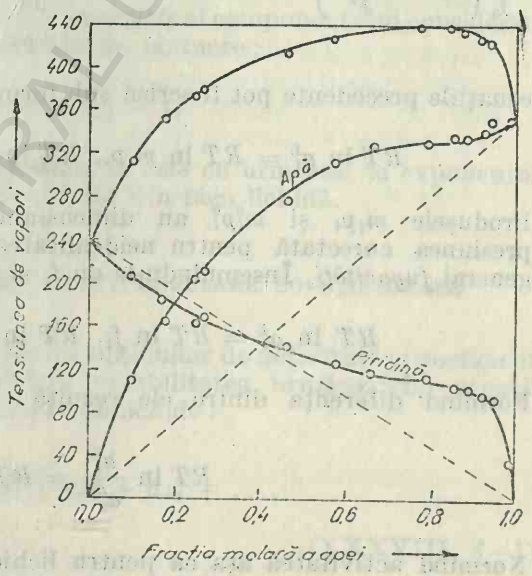


Fig. XXXVIII—5. — Tensiunile de vapori ale amestecului de apă şi piridină.

[1] E. Beckmann, O. Faust, *Z. phys. Chem.*, **89**, 235 (1914).

Pentru a păstra şi pentru amestecurile neideale de lichide regularităţile urmate de lichidele ideale, vom generaliza noţiunea de activitate introdusă în § XV, 5 pentru a menţine pentru gazele reale formulările valabile pentru gazele ideale. În acest scop să observăm că pentru un amestec de lichide în echilibru cu vaporii săi, activitatea a_i^L a componentului i din faza lichidă trebuie să fie egală cu activitatea sa a_i^G din faza gazoasă. Aceasta este dată însă de ecuaţia (XV, 5—10). În consecinţă :

$$RT \ln a_i^L = RT \ln p_i + \int_0^P \left(\bar{V}_i - \frac{RT}{P} \right) dP,$$

p_i fiind tensiunea parţială de vapori a componentului i, iar $\bar{V}_i$ volumul său molar parţial în faza gazoasă. O ecuaţie identică se poate scrie pentru componentul pur :

$$RT \ln a_i^{0L} = RT \ln p_i^0 + \int_0^P \left(V_i^0 - \frac{RT}{P} \right) dP,$$

în care p_i^0 este tensiunea de vapori a componentului pur şi V_i^0, volumul molar al vaporilor săi. Punînd :

$$\int_0^P \left(\bar{V}_i - \frac{RT}{P} \right) dP = RT \ln m_i, \quad \int \left(V_i^0 - \frac{RT}{P} \right) dP = RT \ln m_i^0,$$

(XXXVIII, 2—1)

ecuaţiile precedente pot fi scrise sub forma :

$$RT \ln a_i^L = RT \ln m_i p_i, \; RT \ln a_i^{0L} = RT \ln m_i^0 p_i^0.$$

Produsele $m_i p_i$ şi $m_i^0 p_i^0$ au dimensiunea unei presiuni şi reprezintă presiunea corectată pentru neidealitatea vaporilor; ele se numesc în general *fugacităţi*. Însemnîndu-le cu f_i şi f_i^0, ecuaţiile precedente devin :

$$RT \ln a_i^L = RT \ln f_i, \; RT \ln a_i^{0L} = RT \ln f_i^0.$$

Formînd diferenţa dintre ele rezultă :

$$RT \ln \frac{a_i^L}{a_i^{0L}} = RT \ln \frac{f_i}{f_i^0}.$$

Normînd activitatea aşa ca pentru lichidul pur să ia valoarea unitate, adică $a_i^{0L} \to 1$, cînd $x_i \to 1$, se obţine succesiv :

$$RT \ln a_i^L = RT \ln \frac{f_i}{f_i^0}, \quad a_i^L = \frac{f_i}{f_i^0}. \qquad \text{(XXXVIII, 2—2)}$$

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Activitatea componentului lichid a_i^L este egală cu raportul dintre fugacitatea sa f_i din vaporii în echilibru cu amestecul de lichide și fugacitatea f_i^0 care revine componentului pur.

Dacă vaporii în echilibru cu amestecul s-ar comporta ca gaze perfecte, integralele din (XXXVIII, 2—1) ar fi nule, iar m_i, m_i^0 ar lua valoarea unitate și fugacitățile s-ar reduce la tensiunile de vapori corespunzătoare. În acest caz, din ecuațiile (XXXVIII, 2—2) rezultă:

$$RT \ln a_i^L = RT \ln \frac{p_i}{p_i^0}, \quad a_i^L = \frac{p_i}{p_i^0}. \qquad \text{(XXXVIII, 2—3)}$$

La presiuni nu prea ridicate, cînd vaporii amestecului urmează legile gazelor perfecte, aceste din urmă ecuații pot fi utilizate pentru evaluarea activității componentelor amestecului din tensiunile lor parțiale de vapori.

Pentru amestecurile ideale de lichide, $p_i = x_i p_i^0$ și din (XXXVIII, 2—3) rezultă:

$$a_i^L = x_i. \qquad \text{(XXXVIII, 2—4)}$$

Activitatea componentului se reduce atunci la fracția sa molară. Punînd, în general:

$$a_i^L = \gamma_i x_i, \qquad \text{(XXXVIII, 2—5)}$$

factorul γ_i reprezintă *coeficientul de activitate* al componentului considerat. Se vede ușor că el satisface condiția de normare:

$$\gamma_i \to 1, \text{ cînd } x_i \to 1.$$

Fără a produce confuzie vom renunța, în cele ce urmează, la exponentul L din notația activității componentelor din faza lichidă.

3. ECUAȚIILE LUI MARGULES. SOLUȚII REGULARE. SOLUȚII IDEALE

Cu mult înainte de introducerea noțiunilor de activitate și coeficient de activitate, Margules[1] a dovedit valabilitatea următoarelor ecuații empirice, pentru amestecurile binare de lichide:

$$\ln \frac{p_1}{x_1 p_1^0} = b x_2^2 + c x_2^3 + d x_2^4 + \ldots,$$

$$\ln \frac{p_2}{x_2 p_2^0} = b' x_1^2 + c' x_1^3 + d' x_1^4 + \ldots, \qquad \text{(XXXVIII, 3—1)}$$

[1] M. MARGULES, *Sitzungsb. Akad. Wiss. Wien*, 2, 104, 1243 (1895).

BCU IAȘI CENTRALA UNIVERSITARĂ LIBRARY

în care diferitele mărimi x_1, x_2,... au semnificările cunoscute, iar b, c, d... b', c', d'... sînt constante pozitive sau negative, care depind de temperatură şi de natura amestecului. În urma introducerii coeficienţilor de activitate γ_1, γ_2 ai celor două componente, se obţin ecuaţiile echivalent:

$$\ln \gamma_1 = bx_2^2 + cx_2^3 + dx_2^4 + \ldots$$
$$\ln \gamma_2 = b'x_1^2 + c'x_1^3 + d'x_1^4 + \ldots \qquad \text{(XXXVIII, 3—2)}$$

Aceste ecuaţii sînt valabile, în general, pentru oricare amestec binar de lichide.

Ulterior, odată cu creşterea numărului de date experimentale a reieşit că la cele mai multe amestecuri, coeficienţii c, d,... au valori disparente faţă de b şi tot astfel c', d' ... comparativ cu b'. În consecinţă, se poate scrie, fără eroare sensibilă:

$$\ln \gamma_1 = bx_2^2, \quad \ln \gamma_2 = b'x_1^2. \qquad \text{(XXXVIII, 3—3)}$$

În 1920, Porter[1] a arătat că la unele amestecuri binare, cum este acetona + dietileterul, constantele b, b' sînt egale între ele. Deci:

$$\ln \gamma_1 = bx_2^2, \quad \ln \gamma_2 = bx_1^2. \qquad \text{(XXXVIII, 3—4)}$$

Sînt aşa-numitele ecuaţii cu două sufixe ale lui Margules. Ele oferă o reprezentare corectă a multor amestecuri de lichide formate din molecule de formă, mărime şi însuşiri chimice comparabile. Amestecurile în care moleculele componentelor cumulează aceste proprietăţi, au adesea entalpii de exces nule: sînt amestecuri ideale. În alte amestecuri, deşi moleculele componentelor se bucură de aceste însuşiri, entalpiile de exces diferă de zero. Acestea au fost numite de Guggenheim[2] amestecuri *strict regulare*.

Cele două ecuaţii (XXXVIII, 3—4) sînt simetrice: reprezentînd $\ln \gamma_1$ şi $\ln \gamma_2$ în funcţie de x_2, sau x_1, curbele obţinute se comportă fiecare ca imaginea în oglindă a celeilalte.

Din ecuaţiile (XXXVIII, 3—2) rezultă:

$$\ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} = (b - b')x_1^2 + b(x_2 - x_1) + cx_2^3 - c'x_1^3 + dx_2^4 - d'x_1^4 + \ldots \qquad \text{(XXXVIII, 3—5)}$$

Dacă coeficienţii c, d,... c', d'... sînt egali cu zero, ecuaţia ia forma mai simplă:

$$\ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} = (b - b')\, x_1^2 + b(x_2 - x_1). \qquad \text{(XXXVIII, 3—6)}$$

---

[1] G. Porter, *Trans. Faraday Soc.*, **16**, 336 (1920).
[2] E. A. Guggenheim, „Mixtures", Oxford, 1952, p. 29.

Cînd $b = b'$, ecuația precedentă devine:

$$\ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} = b(x_2 - x_1). \qquad \text{(XXXVIII, 3—7)}$$

În acest ultim caz $\ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2}$ este o funcție liniară de x_1. O asemenea comportare prezintă amestecul n-hexan+toluen, pentru care în figura XXXVIII—6

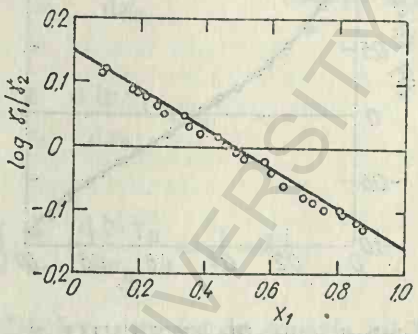


Fig. XXXVIII—6. — Log γ_1/γ_2 pentru amestecul binar de hexan și toluen.

este reprezentat $\log \frac{\gamma_1}{\gamma_2}$ în funcție de x_1. Se obține o dreaptă din a cărei pantă rezultă $b = 0{,}351$.

În figura XXXVIII—7, $\log \frac{\gamma_1}{\gamma_2}$ este reprezentat în funcție de x_1 pentru sistemul benzen+izooctan. Dreapta așteptată prezintă o ușoară

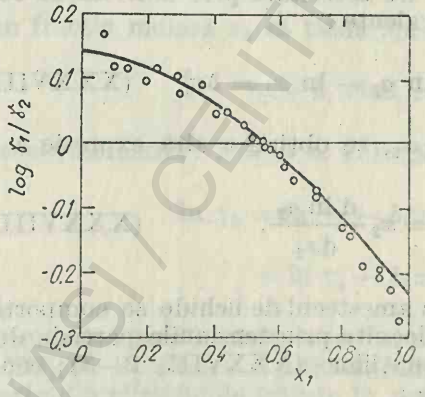


Fig. XXXVIII—7. — Log γ_1/γ_2 pentru amestecul binar de hexan și izooctan.

încurbare. Pentru o reprezentare adecvată trebuie considerată ecuația (XXXVIII, 3—6) în care figurează doi parametri: b și b'.

În sfîrșit, pentru amestecuri complexe se obțin curbe mai complicate pentru a căror reprezentare sînt necesari 4 sau mai mulți parametri.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

În figura XXXVIII—8 este reprezentat $\log \frac{\gamma_1}{\gamma_2}$ în funcţie de x_1 pentru amestecul etanol + metil-ciclohexan. Se obţine o curbă care prezintă un punct de inflexiune. Complexitatea sistemului este datorată legăturii de hidrogen pe care o pot forma moleculele de etanol.

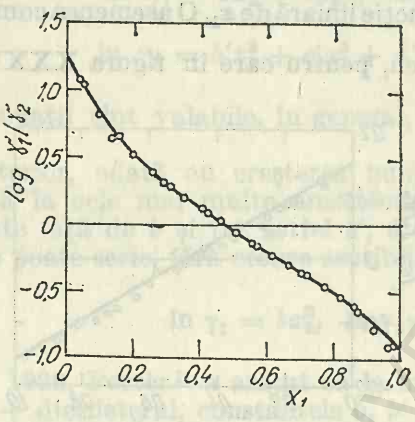


Fig. XXXVIII—8. — Log γ_1/γ_2 pentru amestecul binar de etanol şi metil-ciclohexan.

Derivînd ecuaţiile (XXXVIII, 3—4) în raport respectiv cu x_1, x_2 şi ţinînd seama de condiţia:

$$x_1 + x_2 = 1,$$

se obţine relaţia:

$$x_1 \frac{\mathrm{d} \ln \gamma_1}{\mathrm{d}x_1} = x_2 \frac{\mathrm{d} \ln \gamma_2}{\mathrm{d}x_2}, \qquad \text{(XXXVIII, 3—8)}$$

care constituie una din expresiile ecuaţiei lui Duhem-Margules. Înlocuind în (XXXVIII, 3—4) coeficienţii de activitate prin activităţile corespunzătoare se obţin expresiile echivalente:

$$\ln a_1 - \ln x_1 = b x_2^2, \ \ln a_2 - \ln x_2 = b x_1^2. \qquad \text{(XXXVIII, 3—9)}$$

Derivîndu-le în raport cu x_1 şi x_2, se obţine o altă expresie a ecuaţiei lui Duhem-Margules:

$$x_1 \frac{\mathrm{d} \ln a_1}{\mathrm{d}x_1} = x_2 \frac{\mathrm{d} \ln a_2}{\mathrm{d}x_2}. \qquad \text{(XXXVIII, 3—10)}$$

Dacă faza gazoasă în echilibru cu amestecul de lichide se comportă ca un gaz perfect, activităţile pot fi înlocuite prin tensiunile parţiale de vapori ale componentelor, potrivit ecuaţiilor (XXXVIII, 2—3); ecuaţia lui Duhem-Margules ia atunci forma:

$$x_1 \frac{\mathrm{d} \ln p_1}{\mathrm{d}x_1} = x_2 \frac{\mathrm{d} \ln p_2}{\mathrm{d}x_2}, \qquad \text{(XXXVIII, 3—11)}$$

unde p_1 şi p_2 sînt tensiunile de vapori ale celor două componente.

Ecuațiile lui Duhem-Margules pot fi utilizate pentru a calcula activitatea sau coeficientul de activitate al unui component dintr-un amestec binar de lichide cînd se cunoaște activitatea sau coeficientul de activitate al celuilalt component. Spre exemplu, pentru evaluarea coeficientului de activitate γ_2 în funcție de γ_1, care se cunoaște, se reia ecuația (XXXVIII, 3—8), care poate fi scrisă sub forma:

$$\frac{\mathrm{d}\ln\frac{\gamma_1}{\gamma_2}}{\mathrm{d}x_2} = \frac{1}{x_2}\frac{\mathrm{d}\ln\gamma_1}{\mathrm{d}x_2} \qquad \text{(XXXVIII, 3—12)}$$

sau:

$$\mathrm{d}\ln\frac{\gamma_1}{\gamma_2} = \frac{1}{x_2}\frac{\mathrm{d}\ln\gamma_1}{\mathrm{d}x_2}\mathrm{d}x_2.$$

Integrînd se obține:

$$\ln\gamma_2 = \ln\gamma_1 - \int\frac{1}{x_2}\frac{\mathrm{d}\ln\gamma_1}{\mathrm{d}x_2}\mathrm{d}x_2 - I,$$

I fiind o constantă de integrare. Dacă γ_1 este dat de ecuația lui Margules simplificată (XXXVIII, 3—4), expresia precedentă devine:

$$\ln\gamma_2 = \ln\gamma_1 + 2bx_2 - I. \qquad \text{(XXXVIII, 3—13)}$$

Pentru determinarea constantei I înlocuim $\ln\gamma_1$ prin expresia sa din (XXXVIII, 3—4):

$$\ln\gamma_2 = bx_2^2 - 2bx_2 - I$$

și facem fracția molară x_2 să tindă spre unitate. Atunci:

$$\gamma_2 \to 1, \text{ cînd } x_2 \to 1$$

Se obține astfel: $I = -b$. Din (XXXVIII, 3—13) rezultă:

$$\begin{aligned}\ln\gamma_2 &= \ln\gamma_1 - b(2x_2 - 1)\\ &= \ln\gamma_1 - b(x_2 - x_1).\end{aligned} \qquad \text{(XXXVIII, 3—14)}$$

Rezultate mai exacte se obțin utilizînd ecuațiile generale (XXXVIII, 3—2). Fără a fi dificile, calculele sînt mai laborioase[1].

Parte din chestiunile tratate în acest capitol vor fi reluate și completate în termodinamica chimică.

---

[1] A se vedea, J. M. Prausnitz, „Molecular Thermodinamics of Fluid-Phases Equilibria", New Jersey, 1969, p. 201.

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Teoria mecanico-statistică a procesului de amestecare. Mecanica statistică a amestecurilor de lichide, ca şi a lichidelor pure, ar avea ca obiect elaborarea unor modele teoretice de la care să poată fi deduse expresii pentru proprietăţile atît ale amestecurilor cît şi ale componentelor lor, ca funcţii de mărimile caracteristice ale moleculelor constituente (dimensiuni, interacţii...). Un asemenea program depăşeşte însă actualele posibilităţi ale mecanicii statistice. Progrese importante au făcut teoriile privind *procesul de amestecare*, în care s-a renunţat la descrierea valorilor absolute ale mărimilor care caracterizează proprietăţile amestecurilor, limitînd efortul la degajarea unor expresii pentru *schimbările* mărimilor asociate proceselor de amestecare, obişnuit reprezentate prin parametri, cărora li se poate atribui semnificare fizică (călduri de amestecare, diferite funcţii de exces...), dar a căror valoare se determină pe cale experimentală. Deşi modest, acest program a condus la o cunoaştere multilaterală a procesului de amestecare, iar prin ipotezele şi simplificările introduse odată cu dezvoltarea domeniului, s-a putut ajunge la relaţii valabile pentru multe amestecuri reale.

Teoriile mecanico-statistice ale amestecurilor de lichide pot fi cuprinse în următoarele trei grupe principale:

— *teorii reticulare* (reţelare) în care amestecurilor de lichide li se atribuie modele de reţele cristaline ca şi lichidelor pure;

— abordări teoretice bazate pe *principiul stărilor corespondente*, iniţiate de Longuet-Higgins;

— teorii bazate pe aşa-numitul *potenţial mediu*, elaborate de Prigogine şi colab.

În anii din urmă s-a acordat domeniului o atenţie tot mai mare şi explorarea sa este în plin progres. Aici vor fi prezentate versiuni cît mai simplificate ale grupelor de teorii amintite.

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITARĂ

Capitolul XXXIX

MODELE RETICULARE ALE AMESTECURILOR DE LICHIDE

În modelele reticulare (rețelare) se admite că amestecurile de lichide, ca și lichidele pure, sînt formate din rețele cvasicristaline în care fiecare moleculă este înconjurată de un număr determinat z de molecule imediat vecine și distinsă prin poziția pe care o ocupă. Numărul z reprezintă *indicele de coordinație*. Într-o rețea cubică simplă $z = 6$, într-o rețea cubică cu corp centrat $z = 8$, iar în rețeaua cubică cu fețe centrate $z = 12$. Rețelele în care $z = 12$ formează *pachete complete* de molecule deoarece indici de coordinație superiori nu sînt geometric posibili.

În a doua premisă care stă la baza acestor modele se presupune că moleculele celor două lichide A, B, care formează amestecul, au aceeași formă și aceeași mărime și totodată atît componentele pure cît și amestecul lor posedă aceeași structură de rețea. În virtutea acestei premise, indicele de coordinație din componente se conservă în amestec: o moleculă este înconjurată de același număr de molecule imediat vecine atît în componentele pure cît și în amestecul acestora. De aici urmează că variația de volum care însoțește procesul de amestecare este neglijabilă: entalpiile libere și entalpiile de amestecare ΔG_m și ΔH_m nu diferă sensibil de energiile libere și energiile totale de amestecare ΔA_m și ΔE_m.

A treia premisă constă în a reduce forțele intermoleculare la interacțiile dintre perechile de molecule vecine; interacțiile dintre molecule mai îndepărtate sînt considerate neglijabile.

În a patra premisă se admite că lichidele A și B sînt nepolare. Moleculele polare tind să formeze configurații cu o ordine relativ mai ridicată, compatibilă cu valoarea minimă a energiei electrostatice. Acest fenomen ar complica abordarea statistică a amestecurilor, în care numai distribuția haotică a moleculelor oferă condiții pentru o tratare mai simplă.

1. CONSIDERAȚII GENERALE

Atît lichidele pure cît și amestecurile de lichide reprezintă sisteme formate din particule între care se exercită interacții. De aceea, aceste sisteme pot fi descrise numai cu ajutorul ecuațiilor din ansamblele canonice. Mărimea cea mai importantă de care ne vom folosi este variația energiei libere ΔA_m a lui Helmholtz. În urma amestecării, la temperatură constantă, a lichidelor A și B, se obține următoarea expresie pentru variația molară ΔA_m:

$$\Delta A_m = A_{AB} - (A_A + A_B), \qquad \text{(XXXIX, 1--1)}$$

în care A_A, A_B şi A_{AB} reprezintă energiile libere molare ale celor două componente şi a amestecului rezultat. Energia liberă fiind dată de expresia (X, 3—17), din ecuaţia precedentă rezultă :

$$\Delta A_m = -kT \ln \frac{Z_{AB}}{Z_A Z_B}, \qquad \text{(XXXIX, 1—2)}$$

Z_A, Z_B fiind funcţiile de partiţie pentru componentele A, B, pure, iar Z_{AB} pentru amestec.

În expresia funcţiilor de partiţie ale ansamblelor canonice figurînd energia totală a sistemelor, este util ca aceasta să fie reconsiderată în legătură cu procesul de amestecare. Energia unui component, a lichidului A, spre exemplu, se compune din energia moleculelor constituente şi energia de interacţie dintre molecule. Energia moleculelor individuale constă din energia de vibraţie a acestora în raport cu poziţia lor de echilibru în reţea şi din energia lor internă (datorată vibraţiilor atomilor constituenţi, electronilor,...) în care vom include şi energia de rotaţie. Energia de interacţie depinde de poziţia relativă a moleculelor din sistem, de *configuraţia moleculară*. Numim *energia de configuraţie* energia care ar reveni sistemului cînd centrul de masă al fiecărei molecule s-ar afla în repaus în poziţia sa de echilibru din reţea. Vom presupune că formele de energie enumerate sînt *separabile*, adică energia totală E a sistemului se compune din suma lor :

$$E = E_v + E_i + E_c,$$

E_v şi E_i fiind respectiv energia de vibraţie a moleculelor şi energia lor internă, iar E_c energia de configuraţie. La această simplificare corespunde factorizarea funcţiilor de partiţie :

$$Z = Z_v Z_i Q,$$

Z fiind funcţia totală de partiţie a sistemului, iar Q funcţia sa configuraţională de partiţie. Pentru componentul A pur, rezultă :

$$Z_A = Z_{vA} \cdot Z_{iA} \cdot Q_A.$$

Ultima simplificare pe care o vom mai introduce constă în a admite că primii doi factori din acest produs nu sînt afectaţi prin procesul de amestecare, adică contribuţia lor la Z_A are aceeaşi valoare în lichidul pur ca şi în amestecul A + B. Aceeaşi concluzie este valabilă privitor la contribuţia la Z_B. Urmează astfel că unica schimbare care are loc în procesul de amestecare se reduce la variaţia energiei de configuraţie şi a funcţiei configuraţionale de partiţie. Deci ecuaţia (XXXIX, 1—2) devine :

$$\Delta A_m = -kT \ln \frac{Q_{AB}}{Q_A Q_B}. \qquad \text{(XXXIX, 1—3)}$$

Se poate ușor observa că simplificarea prezumată aici decurge nemijlocit din a doua și a patra premisă formulate mai înainte. În adevăr, dacă moleculele A, B, ar avea forme și mărimi diferite, ar rezulta distorsiuni ale rețelei în urma procesului de amestecare și schimbări în funcțiile Z_{vA} și Z_{vB} iar dacă moleculele ar fi polare, procesul de amestecare ar introduce schimbări în funcțiile de partiție Z_{iA}, Z_{iB}.

Pentru formarea funcțiilor de partiție din ecuația (XXXIX, 1—3) trebuie stabilită expresia energiei de configurație E_c. În acest scop să

Fig. XXXIX — 1. — Extracția unei molecule A din rețea.

considerăm un mol de amestec care conține x_1N molecule A, în care indicele de coordinație este z. Conform premisei a treia de sus, lucrul necesar pentru a extrage o moleculă din gruparea celor z molecule imediat vecine este $-z\varepsilon_{AA}$, ε_{AA} fiind energia de interacție care corespunde unei perechi de molecule vecine. Deoarece ineracția constă în atracție, energia ε_{AA} este negativă și cantitatea $-z\,\varepsilon_{AA}$, pozitivă. Procesul de extracție poate fi reprezentat prin schema din figura XXXIX—1. Numărul total al perechilor de molecule imediat vecine fiind $\frac{1}{2}zN\,x_1$ energia de configurație E_{cA} a lichidului A este dată de relația:

$$E_{cA} = \frac{1}{2} Nz\ \varepsilon_{AA}x_1, \qquad \text{(XXXIX, 1—4)}$$

în care E_{cA} are valoare negativă.

Repetînd operația de extracție a unei molecule din al doilea component care conține x_2N molecule B, se furnizează lucrul de extracție $-z\varepsilon_{BB}$, ε_{BB} fiind energia de interacție pentru perechea de molecule B,

Fig. XXXIX—2. — Extracția unei molecule B din rețea.

imediat vecine. Procesul de extracție este ilustrat în figura XXXIX—2. Energia de configurație E_{cB} a lichidului B ia valoarea:

$$E_{cB} = \frac{1}{2} Nz\ \varepsilon_{BB}x_2. \qquad \text{(XXXIX, 1—5)}$$

Să presupunem, în continuare, că molecula A, extrasă în prima operație, este introdusă în cavitatea produsă în lichidul B, iar molecula B, extrasă în a doua operație, este introdusă în cavitatea formată în A.

Rezultă formarea a $2z$ (A B) perechi de molecule imediat vecine. Să însemnăm cu $2z\,\varepsilon_{AB}$ lucrul degajat de sistem în această operaţie. Diferenţa:

$$2z\varepsilon_{AB} - (z\varepsilon_{AA} + z\varepsilon_{BB}) = 2z\left[\varepsilon_{AB} - \frac{1}{2}(\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB})\right] \qquad \text{(XXXIX, 1—6)}$$

reprezintă energia cerută pentru a înlocui o moleculă din lichidul A printr-una din lichidul B şi o moleculă din lichidul B printr-una din lichidul A, pentru a forma $2z$ perechi (AB), adică pentru separarea a z perechi (AA) şi z perechi (BB) pentru a forma $2z$ perechi (AB). Pentru a forma zX perechi (AB) este necesară energia

$$zX\left[\varepsilon_{AB} - \frac{1}{2}(\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB})\right]. \qquad \text{(XXXIX, 1—7)}$$

Introducînd parametrul w, definit prin diferenţa:

$$w = \varepsilon_{AB} - \frac{1}{2}(\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB}), \qquad \text{(XXXIX, 1—8)}$$

expresia (XXXIX, 1—7) ia forma simplă:

$$zXw. \qquad \text{(XXXIX, 1—9)}$$

Urmează deci că energia de configuraţie E_c a unui amestec format din x_1N molecule A şi x_2N molecule B care conţine zX perechi AB, de molecule vecine diferite, este dată de ecuaţia:

$$E_c = \frac{1}{2}zN\varepsilon_{AA}x_1 + \frac{1}{2}[zN\varepsilon_{BB}x_2 + zXw. \qquad \text{(XXXIX, 1—10)}$$

Funcţia de partiţie configuraţională Q_A pentru lichidul A este prin definiţie:

$$Q_A = \sum g_A e^{-\frac{E_{cA}}{kT}}, \qquad \text{(XXXIX, 1—11)}$$

unde g_A reprezintă numărul stărilor care corespund la aceeaşi energie E_c (pentru N şi V date). Însumarea trebuie efectuată pentru toate valorile energiei E_c, accesibile sistemului menţinut la temperatura T. Să însemnăm prin Q_{mA} termenul maxim din sumă:

$$Q_{mA} = g(E_{mA})\, e^{-\frac{E_{mA}}{kT}}. \qquad \text{(XXXIX, 1—12)}$$

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Raportul $\frac{Q_A}{Q_{mA}} = \alpha$ este supraunitar deoarece toți termenii sumei din (XXXIX, 1—11) sînt pozitivi. Din acest raport rezultă:

$$-\frac{A_A}{kT} = \ln Q_{mA} + \ln \alpha. \qquad \text{(XXXIX, 1—13)}$$

Se poate arăta că în sisteme cu un număr mare de grade de libertate, cum sînt sistemele macrofizice, termenul pozitiv α este neglijabil comparativ cu celălalt termen. Funcția Q_A poate fi deci înlocuită prin Q_{mA} care corespunde la valoarea maximă a energiei E_{cA}. Cum aceasta este egală cu $\frac{1}{2} zN\varepsilon_{AA}x_1$, putem scrie:

$$\ln Q_A = \ln g_A - \frac{zN\varepsilon_{AA}x_1}{2kT}. \qquad \text{(XXXIX, 1—14)}$$

O expresie asemănătoare se obține pentru lichidul B:

$$\ln Q_B = \ln g_B - \frac{zN\varepsilon_{BB}x_2}{2kT}. \qquad \text{(XXXIX, 1—15)}$$

Ținînd seama de (XXXIX, 1—10), se obține pentru Q_{AB}:

$$\ln Q_{AB} = \ln g_{AB} - \left(\frac{zN\varepsilon_{AA}}{2kT} x_1 + \frac{zN\varepsilon_{BB}}{2kT} x_2 + \frac{zXw}{kT}\right). \qquad \text{(XXXIX, 1—16)}$$

Variația energiei libere din (XXXIX, 1—13) devine deci:

$$\Delta A_m = -kT \ln \frac{g_{AB}}{g_A g_B} + zXw. \qquad \text{(XXXIX, 1—17)}$$

Este ecuația fundamentală pentru procesul de amestecare la temperatură constantă, valabilă în condițiile admise prin cele patru premise formulate mai înainte.

2. MECANICA STATISTICĂ A AMESTECURILOR IDEALE

Pentru ca un amestec de lichide să fie *amestec ideal* este suficient ca mărimea w din (XXXIX, 1—8) să fie egală cu zero: $w = 0$. Potrivit acestei condiții energia ε_{AB} a unei perechi de molecule AB este egală cu media aritmetică a energiilor ε_{AA}, ε_{BB} proprii perechilor AA, BB. În oricare interschimbare a moleculelor în rețeaua amestecului, numărul perechilor AA dispărute (sau create) este egal cu numărul perechilor BB dispărute (sau create), iar numărul perechilor AB create (sau dispărute) este de

două ori mai mare decît al celor dintîi. Dacă $w = 0$, interschimbarea moleculelor în reţeaua amestecului nu este însoţită de schimbarea energiei acestuia: toate configuraţiile cu moleculele în repaus în poziţiile lor de echilibru din reţea au energii egale.

În urma condiţiei $w = 0$, din ecuaţia (XXXIX, 1—17) rezultă pentru un amestec ideal de lichide:

$$\Delta A_m = - kT \ln \frac{g_{AB}}{g_A g_B}. \qquad \text{(XXXIX, 2—1)}$$

Termenii g_{AB}, g_A, g_B nu includ numărul modurilor în care energia totală a sistemului este distribuită între moleculele constituente, nici degenerările fiecărui nivel de energie accesibil moleculelor. Acestea fac parte din mărimile g_{vA}, g_{iA}, g_{vB}, g_{iB}, presupuse invariabile în procesul de amestecare. Degenerarea g_{AB} este egală cu numărul modurilor în care cele N molecule pot fi repartizate în N poziţii din reţea, adică cu $N!$, iar g_A şi g_B reprezintă numărul modurilor $(x_1N)!\,(x_2N)!$ în care x_1N molecule identice A şi x_2N molecule identice B pot fi repartizate în x_1N, respectiv, x_2N poziţii distincte. Deci:

$$\Delta A_m = - kT \ln \frac{N!}{(x_1N)!\,(x_2N)!}. \qquad \text{(XXXIX, 2—2)}$$

Aplicînd aproximaţia lui Stirling, din ecuaţia (XXXIX, 2—2) rezultă:

$$\Delta A_m = - NkT \ln N + NkT\, x_1 \ln x_1N + NkT\, x_2 \ln x_2N$$

$$= x_1 NkT \ln \frac{x_1N}{N} + x_2NkT \ln \frac{x_2N}{N} \qquad \text{(XXXIX, 2—3)}$$

sau:

$$\Delta A_m = NkT(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2). \qquad \text{(XXXIX, 2—4)}$$

Variaţia ΔS_m a entropiei de amestecare fiind dată de relaţia:

$$\Delta S_m = - \frac{\partial \Delta A_m}{\partial T},$$

se obţine:

$$\Delta S_m = - Nk\,[x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2]. \qquad \text{(XXXIX, 2—5)}$$

Din (XXXIX, 2—4) şi (XXXIX, 2—5) rezultă pentru căldura de amestecare ΔE_m:

$$\Delta E_m = \Delta A_m + T\,\Delta S_m = 0. \qquad \text{(XXXIX, 2—6)}$$

La amestecurile ideale de lichide, căldura de amestecare este nulă ca şi energia totală şi entalpia de exces. Regăsim una din caracteristicile acestor amestecuri semnalată deja în § XXXVII, 2.

Utilizînd noţiunea de potenţial chimic se poate deduce legea lui Raoult exprimată prin ecuaţiile (XXXVIII, 1—1). Această cale va fi urmată în Termodinamica chimică. Aici va fi indicată o altă metodă.

Mai întîi, energia liberă a unui mol de amestec ideal poate fi scrisă sub forma:

$$A_m = x_1 A_A + x_2 A_B + \Delta A_m = x_1 A_A + x_2 A_B + RT(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) \qquad \text{(XXXIX, 2—7)}$$

unde A_A şi A_B sînt energiile libere molare ale celor două componente pure A, B. Să vaporizăm izoterm şi reversibil un mol de amestec, la tensiunea sa de vapori p. Sistemul cedează energia: $\lambda - pV$, V fiind volumul molar al vaporilor. Să lăsăm vaporii să se destindă de la presiunea p la o presiune foarte mică $\overset{*}{p}$. În acest proces x_1 moli vapori din A trec de la tensiunea p_1 la tensiunea $\overset{*}{p}_1$ şi x_2 moli din B trec de la tensiunea p_2 la $\overset{*}{p}_2$. Sistemul furnizează energia:

$$-RT\left[x_1\int_{p_1}^{\overset{*}{p}_1} \mathrm{d}\ln p + x_2\int_{p_2}^{\overset{*}{p}_2} \mathrm{d}\ln p\right] = RT\left(x_1 \ln \frac{p_1}{\overset{*}{p}_1} + x_2 \ln \frac{p_2}{\overset{*}{p}_2}\right). \qquad \text{(XXXIX, 2—8)}$$

Să condensăm apoi izoterm un mol de lichid sub presiunea $\overset{*}{p}$. Transformarea este însoţită de energia:

$$\overset{*}{p}\overset{*}{V} - \lambda.$$

Însumînd aceste trei expresii şi presupunînd că vaporii urmează legea lui Boyle-Mariotte, rezultă energia liberă molară a amestecului:

$$A_m = RT\left(x_1 \ln \frac{p_1}{\overset{*}{p}_1} + x_2 \ln \frac{p_2}{\overset{*}{p}_2}\right). \qquad \text{(XXXIX, 2—9)}$$

Repetînd aceleaşi operaţii pentru componentele A, B se obţin relaţiile:

$$A_A = RT \ln \frac{p_1^0}{\overset{*}{p}_1^0}, \quad A_B = RT \ln \frac{p_2^0}{\overset{*}{p}_2^0}. \qquad \text{(XXXIX, 2—10)}$$

Ţinînd seamă de aceste rezultate, ecuaţia (XXXIX, 2—7) devine:

$$x_1 \ln \frac{p_1}{\overset{*}{p}_1} + x_2 \ln \frac{p_2}{\overset{*}{p}_2} = x_1 \ln \frac{p_1^0}{\overset{*}{p}_1^0} + x_2 \ln \frac{p_2^0}{\overset{*}{p}_2^0} + x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2 =$$

$$= x_1 \ln \frac{x_1 p_1^0}{\overset{*}{p}_1^0} + x_2 \ln \frac{x_2 p_2^0}{\overset{*}{p}_2^0}.$$

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Tensiunile limită $\overset{*}{p}_1$, $\overset{*}{p}_2$, $\overset{*}{p}{}^0_1$, $\overset{*}{p}{}^0_2$ fiind arbitrare, pot fi alese egale între ele. Ecuaţia precedentă ia atunci forma:

$$x_1 \ln p_1 + x_2 \ln p_2 = x_1 \ln x_1 p_1^0 + x_2 \ln x_2 p_2^0 \qquad \text{(XXXIX, 2—11)}$$

sau:

$$x_1(\ln p_1 - \ln x_1 p_1^0) + x_2(\ln p_2 - \ln x_2 p_2^0) = 0. \qquad \text{(XXXIX, 2—12)}$$

Cum x_1 şi x_2 sînt cantităţi diferite de zero, urmează ca parantezele să fie egale cu zero. Se obţin astfel relaţiile:

$$p_1 = x_1 p_1^0, \quad p_2 = x_2 p_2^0.$$

Se regăsesc ecuaţiile lui Raoult (XXXVIII, 1—1) valabile pentru amestecurile ideale de lichide.

3. AMESTECURI REGULARE

Guggenheim numeşte amestecuri *strict regulare* (s-regulare) amestecurile formate din molecule care îndeplinesc toate condiţiile întrunite de amestecurile ideale cu excepţia parametrului w, care este acum diferit de zero. Energia de configuraţie nu mai este independentă de dispoziţia mutuală a celor două sau mai multe specii de molecule constituente.

Să considerăm un mol dintr-un amestec binar de lichide care conţine x_1N molecule A şi x_2N molecule B. Pentru a utiliza ecuaţia (XXXIX, 1—17) la evaluarea energiei libere de amestecare ΔA_m, prima problemă care se pune priveşte determinarea numărului zX.

Pentru tratarea cea mai simplă a problemei — *în aproximaţia de ordinul zero* — se admite o distribuţie complet haotică a celor două specii de molecule, deşi există o energie de amestecare diferită de zero. Într-o asemenea distribuţie, x_1N molecule A şi x_2N molecule B urmează să ocupe N poziţii echivalente din reţea. Dacă z este indicele de coordinaţie, se formează în total $\frac{1}{2}z\,N$ perechi de molecule imediat vecine. Să considerăm două poziţii 1 şi 2, în fiecare fiind localizată o moleculă. Probabilitatea ca o moleculă A să ocupe poziţia 1 este $\frac{x_1N}{N}$. Dacă o moleculă B nu are nici o preferinţă în legătură cu localizarea sa şi poate ocupa poziţia alături atît de o moleculă identică, cît şi de una diferită, probabilitatea ca ea să ocupe poziţia 2 este $\frac{x_2N}{N}$. Probabilitatea ca o moleculă A să ocupe poziţia 1 şi o moleculă B să ocupe simultan poziţia 2 este egală cu produsul probabilităţilor celor două evenimente:

$$\frac{x_1x_2N^2}{N^2} = x_1x_2, \qquad \text{(XXXIX, 3—1)}$$

evenimente care sînt presupuse independente. Aceeaşi probabilitate există ca molecula B să ocupe poziţia 1 şi, simultan, molecula A, poziţia 2. Şansa ca o pereche de poziţii adiacente să fie ocupată de o pereche de molecule, indiferent dacă are loc în aranjamentul $A_{(1)}\,B_{(2)}$ sau $A_{(2)}\,B_{(1)}$, este deci egală cu $2\,x_1\,x_2$. Deoarece există $\frac{1}{2}\,z\,N$ perechi de poziţii adiacente, numărul probabil de perechi de molecule diferite $z\,X$ din amestec devine:

$$zX = \frac{1}{2}\,zN \cdot 2x_1x_2 = zNx_1x_2. \qquad \text{(XXXIX, 3—2)}$$

Introducînd acest rezultat în (XXXIX, 1—17) se obţine expresia energiei de amestecare:

$$\Delta A_m = -\,kT \ln \frac{g_{AB}}{g_A g_B} + zNx_1x_2w. \qquad \text{(XXXIX, 3—3)}$$

Vom presupune, în continuare, că egalitatea:

$$\frac{g_{AB}}{g_A g_B} = \frac{N!}{(x_1N)!\,(x_2N)!}$$

stabilită pentru amestecuri ideale îşi păstrează valabilitatea şi cînd $w \neq 0$. În acest caz:

$$\ln \frac{g_{AB}}{g_A g_B} = -\,N(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2),$$

iar energia de amestecare devine:

$$\Delta A_m = NkT\,(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) + z\,Nx_1x_2\,w. \qquad \text{(XXXIX, 3—4)}$$

Formînd expresia entropiei de amestecare ΔS_m se obţine:

$$\Delta S_m = -\,Nk(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2),$$

ca şi pentru amestecurile ideale. Energia totală şi căldura de amestecare ΔE_m:

$$\Delta E_m = zNx_1x_2w \qquad \text{(XXXIX, 3—5)}$$

poate fi pozitivă sau negativă după semnul mărimii w. Din această expresie rezultă că pentru unul şi acelaşi amestec:

$$\frac{\Delta E_m}{x_1x_2} = zNw = \text{const.}$$

BCUAIC/CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Din tabloul XXXIX—1 se vede că această cerință este îndeplinită satisfăcător.

TABLOUL XXXIX—1

Căldura de amestecare a sistemului $C_6H_6 + CCl_4$. $T = 290°K$

x_1	ΔE_m cal. mol^{-1} amestec	$\frac{\Delta E_m}{x_1x_2}$	x_1	ΔE_m cal. mol^{-1} amestec	$\frac{\Delta E_m}{x_1x_2}$
0,1794	15,15	103	0,7470	23,52	124
0,4376	26,31	107	0,8222	17,07	117
0,5675	27,45	112	0,8876	12,39	121
0,6634	25,23	113	0,9469	5,51	118

Dacă în ecuația (XXXIX, 3—4) se face înlocuirea:

$$zN\,x_1x_2w = NkT(x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2), \qquad \text{(XXXIX, 3—5 bis)}$$

această ecuație ia forma:

$$\Delta A_m = N\,kT(x_1 \ln a_1 + x_2 \ln a_2), \qquad \text{(XXXIX, 3—6)}$$

unde produsele γ_1x_1 și $\gamma_2\,x_2$ au fost înlocuite prin activitățile a_1 și a_2. Acest rezultat diferă de expresia (XXXIX, 2—4) valabilă pentru amestecurile ideale prin faptul că fracțiile molare de sub logaritmi au fost înlocuite prin activitățile corespunzătoare.

Scriind expresia (XXXIX, 3—5 bis) sub forma:

$$\frac{zwx_1x_2}{kT} = x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2 \qquad \text{(XXXIX, 3—7)}$$

și înmulțind în stînga egalității cu $(x_1 + x_2)$, valoarea termenului nu se schimbă, fiindcă $x_1 + x_2 = 1$. Deci:

$$\frac{zwx_1x_2}{kT} = \frac{zwx_1x_2}{kT}(x_1 + x_2) = \frac{zw}{kT}(x_1^2x_2 + x_2^2x_1).$$

Ecuația (XXXIX, 3—7) devine:

$$\frac{zw}{kT}(x_1^2x_2 + x_2^2\,x_1) = x_1 \ln\, \gamma_1 + x_2 \ln\, \gamma_2.$$

Procedînd la identificarea coeficienților fracțiilor molare x_1, x_2 rezultă:

$$\ln \gamma_1 = \frac{zw}{kT}\,x_2^2, \quad \ln \gamma_2 = \frac{zw}{kT}\,x_1^2. \qquad \text{(XXXIX, 3—8)}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Din compararea acestui rezultat cu (XXXVIII, 3—4), se obține semnificarea moleculară a constantei b:

$$b = \frac{zw}{kT}. \qquad \text{(XXXIX, 3—9)}$$

Din ecuațiile (XXXVIII, 2—3) și (XXXVIII, 2—5) rezultă:

$$\frac{p_1}{p_1^0} = \gamma_1 x_1, \quad \frac{p_2}{p_2^0} = \gamma_2 x_2, \qquad \text{(XXXIX, 3—10)}$$

p_1, p_1^0, p_2, p_2^0 fiind tensiunile componentelor A, B ale amestecului, iar x_1, x_2 fracțiile lor molare. Din ecuațiile (XXXIX, 3—8) și (XXXIX, 3—10) se obțin expresiile tensiunilor de vapori p_1, p_2:

$$p_1 = p_1^0 x_1 e^{\frac{zw}{kT} x_2^2}, \quad p_2 = p_2^0 x_2 e^{\frac{zw}{kT} x_1^2}. \qquad \text{(XXXIX, 3—11)}$$

Dacă w este pozitiv, amestecul prezintă deviații pozitive de la legea lui Raoult; dacă w este negativ, deviațiile sînt negative.

La deducerea entropiei de amestecare s-a presupus că parametrul w este independent de temperatură. În caz contrar, energiei de amestecare ΔE_m îi revine expresia:

$$\Delta E_m = Nz\left(w - T\frac{\partial w}{\partial T}\right) x_1 x_2. \qquad \text{(XXXIX, 3—12)}$$

Experiența arată că atunci cînd w este pozitiv, $\frac{\partial w}{\partial T}$ este negativ și deci căldura de amestecare este pozitivă. Dacă w este pozitiv, amestecul prezintă abateri pozitive de la legea lui Raoult: abaterile pozitive caracterizează procesele de amestecare endoterme. Deoarece nu se cunosc amestecuri care să îndeplinească premisele enunțate la începutul acestui capitol și să aibă parametrul w negativ, nu poate fi verificată valabilitatea ecuației precedente pentru $w < 0$.

Deși multe ipoteze simplificatoare au fost puse la baza teoriei, în aproximația dezvoltată mai sus, ea conduce la expresii teoretice, în bun acord cu experiența, pentru căldura de amestecare, presiunile parțiale și coeficienții de activitate ai componentelor amestecurilor de lichide. Totuși, ipoteza distribuției haotice a moleculelor din amestecuri nu este strict corectă. Numai la temperaturi foarte ridicate, în urma intensificării agitației termice, X se apropie de valoarea corespunzătoare distribuției haotice. La temperaturi moderate, X poate fi mai mare sau mic decît această valoare după cum w este pozitiv sau negativ. O îmbunătățire a teoriei, în *aproximația întîia* sau *cvasichimică* va fi schițată în cele ce urmează.

Să observăm mai întîi că însemnînd cu N_A, N_B numărul de molecule din cele două componente ale unui amestec A + B, X din ecuaţia (XXXIX, 3—2), valabilă în aproximaţia zero, poate fi scris sub forma:

$$X = \frac{zN_A N_B}{N_A + N_B}.$$

Se poate verifica uşor că această formă este echivalentă cu expresia:

$$X^2 = (N_A - X)(N_B - X). \qquad \text{(XXXIX, 3—13)}$$

Pentru îmbunătăţirea aproximaţiei de ordinul zero, Guggenheim[1] înlocuieşte această expresie prin:

$$X^2 = (N_A - X)(N_B - X)e^{-\frac{2w}{zkT}}. \qquad \text{(XXXIX, 3—14)}$$

Energia necesară pentru a transforma o pereche AA şi o pereche BB în două perechi AB a fost notată aici prin $\frac{2w}{z}$. Expresia (XXXIX, 3—14) este de forma ecuaţiei de echilibru a reacţiei în gaze:

$$AB \rightleftarrows A + B$$

De aici denumirea de cvasichimică care s-a dat acestei aproximaţii.

Este avantajos să se introducă prescurtarea:

$$e^{\frac{w}{zkT}} = \eta.$$

Atunci ecuaţia (XXXIX, 3—14) devine:

$$(N_A - X)(N_B - X) - \eta^2 X^2 = 0. \qquad \text{(XXXIX, 3—15)}$$

Această ecuaţie fiind de gradul doi în X, este convenabil să definim o mărime β:

$$X = \frac{N_A N_B}{N_A + N_B} \frac{2}{\beta + 1}, \qquad \text{(XXXIX, 3—16)}$$

aşa ca aproximaţia zero să corespundă la $\beta = 1$. Introducînd fracţiile molare x şi $1 - x$ şi ştiind că în ultima expresie $N_A = xN$, $N_B = (1-x)N$, rezultă:

$$X = \frac{2}{\beta + 1} Nx(1 - x). \qquad \text{(XXXIX, 3—17)}$$

[1] E. A. Guggenheim, „Mixtures", Oxford, 1952, p. 38.

Introducînd această valoare în (XXXIX, 3—15) se obţine ecuaţia de gradul al doilea în β:

$$\beta^2 - (1 - 2x)^2 = 4x\,(1 - x)\eta^2, \qquad \text{(XXXIX, 3—18)}$$

a cărei soluţie este:

$$\beta = [1 + 4x\,(1 - x)\,(\eta^2 - 1)]^{1/2} \qquad \text{(XXXIX, 3—19)}$$

Căldura de amestecare ΔE_m se poate obţine imediat. În adevăr, din (XXXIX, 3—2) şi (XXXIX, 3—5) rezultă:

$$\Delta E_m = zXw,$$

iar din (XXXIX, 3—16):

$$X = Nx(1 - x)\frac{2}{\beta + 1} = Nx_1 x_2 \frac{2}{\beta + 1}.$$

Deci:

$$\Delta E_m = \frac{2}{\beta + 1} z\, N\, x_1 x_2 w. \qquad \text{(XXXIX, 3—20)}$$

Punînd $\beta = 1$, regăsim expresia căldurii de amestecare în aproximaţia zero.

Mult mai dificilă este obţinerea energiei libere de amestecare ΔA_m. Trecînd peste desfăşurarea calculelor[1], redăm numai expresia acesteia:

$$\Delta A_m = NkT\left\{(1 - x)\ln(1 - x) + x\ln x + \right.$$

$$\left. + \frac{1}{2} z\left[(1 - x)\ln\frac{\beta + 1 - 2x}{(1 - x)(\beta + 1)} + x\ln\frac{\beta - 1 + 2x}{x(\beta + 1)}\right]\right\}. \qquad \text{(XXXIX, 3—21)}$$

Tensiunile parţiale de vapori sînt date de formule analoage:

$$p_1 = p_1^0(1 - x)\left[\frac{\beta + 1 - 2x}{(1 - x)(\beta + 1)}\right]^{1/2z}, \quad p_2 = p_2^0 x\left[\frac{\beta - 1 + 2x}{x(\beta + 1)}\right]^{1/2z}. \qquad \text{(XXXIX, 3—22}$$

Coeficienţilor de activitate le revin expresiile:

$$\gamma_1 = \left[\frac{\beta + 1 - 2x}{(1 - x)(\beta + 1)}\right]^{1/2z}, \quad \gamma_2 = \left[\frac{\beta - 1 + 2x}{x(\beta + 1)}\right]^{1/2z}. \qquad \text{(XXXIX, 3—23)}$$

[1] Pentru desfăşurarea calculelor: E. A. Guggenheim, op. cit., p. 39.

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

De menţionat că în ecuaţiile (XXXIX, 3—21) — (XXXIX, 3—23) fracţia molară a componentului A este notată prin $(1 - x)$, iar a componentei B, prin x.

Trecerea de la ecuaţiile din aproximaţia întîi la ecuaţiile din aproximaţia zero nu este simplă. Formulele din aproximaţia zero se obţin dezvoltînd formulele din aproximaţia întîi în puteri ale lui z^{-1} şi punînd $z^{-1} = 0$. Să ilustrăm metoda prin cîteva exemple.

Pentru determinarea parametrului β din (XXXIX, 3—19): Se dezvoltă $\eta^2 = e^{\frac{2w}{zkT}}$ în serie şi se reţin numai primii 2 termeni, cînd rezultă:

$$\beta = \left[1 + 4x(1-x)\frac{2w}{zkT}\right]^{1/2}.$$

Dezvoltînd după formula binomului şi reţinînd primii doi termeni se obţine:

$$\beta = 1 + 4x(1 - x)\frac{w}{zkT}. \qquad \text{(XXXIX, 3—24)}$$

Să utilizăm acest rezultat pentru a evalua coeficientul de activitate γ_1 din (XXXIX, 3—23). Mai întîi:

$$\beta + 1 - 2x = 2(1 - x)(1 + 2x)\frac{w}{zkT},$$

$$\beta + 1 = 2\left[1 + 2x(1 - x)\frac{w}{zkT}\right].$$

Deci:

$$\frac{\beta + 1 - 2x}{(1 - x)(\beta + 1)} = 1 + 2x^2\frac{w}{zkT}. \qquad \text{(XXXIX, 3—25)}$$

Înlocuind în (XXXIX, 3—23) şi trecînd la limită pentru $z \to \infty$:

$$\gamma_1 = \lim_{z\to\infty}\left(1 + \frac{2}{z}x^2\frac{w}{kT}\right)^{1/2z} = e^{\frac{w}{kT}x^2} \qquad \text{(XXXIX, 3—26)}$$

sau:

$$\ln \gamma_1 = \frac{w}{kT}x^2,$$

expresie în care $x = x_2$. Rezultatul diferă de cel din (XXXIX, 3—8) prin lipsa factorului z deoarece la deducerea ecuaţiilor (XXXIX, 3—23) —

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

— (XXXIX, 3—26) parametrul w din (XXXIX, 1—8) a fost înlocuit prin $\frac{1}{z}\left[\varepsilon_{AB}-\frac{1}{2}(\varepsilon_{AA}+\varepsilon_{BB})\right]$.

La baza aproximației cvasichimice stă ipoteza neinterferenței perechilor de molecule. Această ipoteză nu poate fi valabilă pentru rețelele cu grupări compacte. Pentru asemenea rețele, metoda cu ajutorul căreia se poate obține o aproximație mai bună constă în a admite, în locul perechilor, tripleți triunghiulari sau cuadrupleți tetraedrici de poziție. O tratare exhaustivă a metodei și a consecințelor sale se găsește în monografia lui Guggenheim[1]. De observat că puține din datele experimentale disponibile sînt suficient de exacte pentru a confirma valabilitatea îmbunătățirilor aduse teoriei în noua aproximație.

4. MISCIBILITATE LIMITATĂ

În ecuația:

$$\frac{\Delta A_m}{RT} = x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2 + zN\, x_1 x_2 \frac{w}{RT}, \quad \text{(XXXIX, 4—1)}$$

ca și în ecuația (XXXIX, 3—4) din care aceasta a fost dedusă, primii doi termeni din dreapta egalității au valori negative ($x_1 < 1$, $x_2 < 1$) pe cînd ultimul termen poate fi pozitiv sau negativ, după semnul parametrului w. În figura XXXIX-3 este reprezentat raportul $\frac{\Delta A_m}{RT}$ în funcție de x_1, pentru mai multe valori ale cantității $\frac{zNw}{RT}$. Din figură reiese că pe curbele $1\left(\frac{zNw}{RT}=0\right)$, $2\left(\frac{zNw}{RT}=1\right)$ și $5\left(\frac{zNw}{RT}=-1\right)$ precum și pe oricare curbă care corespunde la o valoare negativă a mărimii $\frac{Nw}{RT}$, există cîte un singur punct (de minim), la $x_1=x_2=0{,}5$, pentru care $\frac{\partial \Delta A_m}{\partial x_1}=0$. Curba $3\left(\frac{zNw}{RT}=2{,}5\right)$ prezintă însă trei asemenea puncte: J, K, L. Punctele J, K

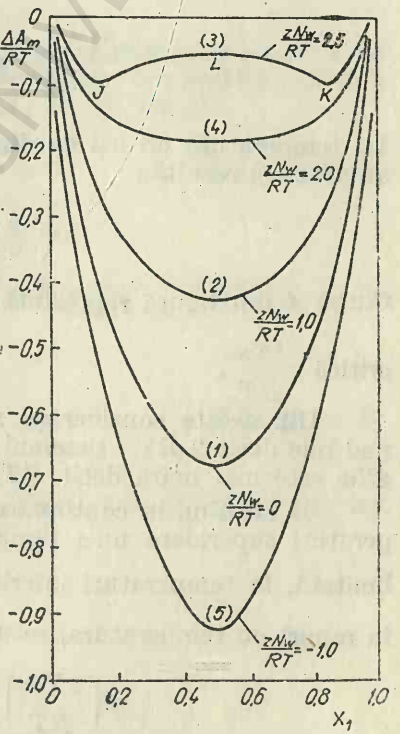


Fig. XXXIX—3.— Raportul $\Delta A_m/RT$ în funcție de x_1.

[1] E. A. GUGGENHEIM, op. cit., p. 49—68.

ar corespunde la două amestecuri omogene de aceeaşi energie liberă şi aceeaşi tensiune de vapori, ceea ce este imposibil într-o singură fază. De aceea un amestec omogen de compoziţie cuprinsă între punctele J, K se separă în două amestecuri nemiscibile de compoziţiile J, K — în două faze. Fenomenul de miscibilitate parţială este astfel asociat cu o curbă de tipul *3*, care corespunde la o valoare pozitivă a cantităţii $\frac{zNw}{RT}$, superioară unei valori critice determinate. Din geometria curbei *3*, rezultă că J, K sînt puncte de inflexiune, pentru care deci $\frac{\partial^2 \Delta A_m}{\partial x_1^2} = 0$. La valoarea critică a expresiei $\frac{zNw}{RT}$ cele două puncte J, K se confundă, ceea ce implică condiţia: $\frac{\partial^3 \Delta A_m}{\partial x_1^3} = 0$. Ştiind că $x_2 = 1 - x_1$, din ecuaţia (XXXIX, 4—1) se obţin relaţiile:

$$\frac{\partial^2 \Delta A_m}{\partial x_1^2} = \frac{RT}{x_1(1-x_1)} - 2zNw,$$

$$\frac{\partial^3 \Delta A_m}{\partial x_1^3} = RT \frac{2x_1 - 1}{x_1^2(1-x_1)^2}. \qquad \text{(XXXIX, 4—2)}$$

La temperatura critică de dizolvare T_c (§ XXXV, 2) cele două ecuaţii se anulează şi rezultă:

$$\frac{zNw}{RT_c} = 2. \qquad \text{(XXXIX, 4—3)}$$

Curba *4* din figură reprezintă raportul $\frac{\Delta A_m}{RT}$ pentru această valoare critică $\frac{zNw}{RT_c}$.

Din aceste consideraţii rezultă că atunci cînd produsul zNw este mai mic decît $2\,RT_c$ sistemul prezintă miscibilitate completă; dacă însă zNw este mai mare decît RT_c sistemul prezintă miscibilitate parţială.

Să arătăm, în continuare, cum un sistem, complet miscibil la temperaturi superioare unei temperaturi date, poate prezenta miscibilitate limitată, la temperaturi inferioare. Mai întîi, derivînd expresia $\frac{zNw}{RT}$ în raport cu temperatura, rezultă:

$$\frac{\mathrm{d}\left(\frac{zNw}{RT}\right)}{\mathrm{d}T} = \frac{zN}{RT^2}\left[T\frac{\mathrm{d}w}{\mathrm{d}T} - w\right]. \qquad \text{(XXXIX, 4—4)}$$

Am văzut mai sus că miscibilitatea limitată este asociată numai cu valori pozitive ale mărimii $z\,N\,w$. În aliniatul precedent s-a menţionat că atunci

cînd w este pozitiv, $\frac{dw}{dt}$ are valori negative. Din ecuaţia (XXXIX, 4—4) se vede că dacă w este pozitiv iar $\frac{dw}{dt}$ negativ, descreşterea temperaturii T duce la creşterea raportului $\frac{zNw}{RT}$. Dacă descreşterea temperaturii modifică acest raport de la valori mai mici decît 2 la valori mai mari decît 2, se produce miscibilitate parţială la temperatura mai coborîtă.

În § XXXV, 2 au fost prezentate cele trei tipuri de sisteme cu miscibilitate limitată: cu temperatură critică superioară de dizolvare, cu temperatură critică inferioară şi cu două temperaturi critice de dizolvare, cum este amestecul nicotină + apă. Guggenheim[1] a arătat că această din urmă comportare este posibilă cînd dependenţa raportului $\frac{zNw}{R}$ de temperatură este de forma:

$$\frac{zNw}{R} = 2T \mp \frac{a^2 - (T-b)^2}{c}, \qquad \text{(XXXIX, 4—5)}$$

unde a, b, c sînt constante pozitive, iar $a < b$. Temperaturile critice de dizolvare au valorile $b + a$ şi $b - a$. În adevăr, la temperatura critică de dizolvare fiind valabilă ecuaţia (XXXIX, 4—3), rezultă:

$$a^2 - (T_c - b)^2 = 0. \qquad \text{(XXXIX, 4—6)}$$

Dezvoltînd, se obţine ecuaţia de gradul al doilea

$$T_c^2 - 2bT_c - (a+b)(a-b) = 0. \qquad \text{(XXXIX, 4—7)}$$

Rezolvînd-o, se obţin soluţiile

$$T_c = \begin{cases} b + a \\ b - a \end{cases} \qquad \text{(XXXIX, 4—8)}$$

$T_c = b + a$ formează temperatura critică superioară de dizolvare, iar $T_c = b - a$, temperatura critică inferioară.

[1] E. A. Guggenheim, *Faraday Soc., Disc.*, **15**, 271 (1953).

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Capitolul XL

METODA LUI LONGUET-HIGGINS. SOLUȚII CONFORME

Metoda care urmează să fie descrisă în acest capitol este o simplă metodă perturbațională care pleacă de la amestecul ideal. Elaborată de Longuet-Higgins și colab.[1], metoda nu se bazează pe nici un model fizic, cum ar fi structura reticulară a amestecului și a componentelor sale. De aceea, se aplică atît la amestecuri gazoase și lichide, cît și la soluții solide.

1. APLICAREA METODEI LA UN SINGUR COMPONENT

Studiul cazului unui singur component este util fiindcă rezultatele obținute pot fi generalizate pentru sisteme multicomponente.

Vor fi utilizate premisele aplicate în § XVII, 5 la deducerea teoretică a principiului stărilor corespondente. Energia de interacție este dată de relația (XXXV, 1—1) pe care o putem scrie sub forma:

$$\varepsilon = \overset{*}{\varepsilon}\,\varphi\left(\frac{r}{\overset{*}{r}}\right). \qquad \text{(XL, 1—1)}$$

Să considerăm un lichid între ale cărui molecule interacțiile urmează aceeași lege dar au parametri $\overset{*}{\varepsilon}'$, $\overset{*}{r}'$ puțin diferiți:

$$\varepsilon' = \overset{*}{\varepsilon}'\varphi\left(\frac{r}{r'}\right). \qquad \text{(XL, 1—2)}$$

Să studiem modificarea proprietăților datorată variației parametrilor $\overset{*}{\varepsilon}$, $\overset{*}{r}$. În acest scop să scriem ultima ecuație sub forma:

$$\varepsilon' = \left(\frac{\overset{*}{\varepsilon}'}{\overset{*}{\varepsilon}}\right)\overset{*}{\varepsilon}\varphi\left(\frac{r}{\frac{\overset{*}{r}}{\overset{*}{r}}\,\frac{\overset{*}{r}}{\overset{*}{r}'}}\right) = f\varepsilon(rg), \qquad \text{(XL, 1—3)}$$

[1] H. C. Longuet-Higgins, *Proc. Roy. Soc.*, A 205, 247 (1951); W. B. Brown, H. C. Longuet-Higgins, *Proc. Roy. Soc.*, A 209, 461 (1951); D. Cook, H. C. Longuet-Higgins, *Proc. Roy. Soc.*, A 209, 28 (1951).

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

în care:

$$f = \frac{\overset{*}{\varepsilon}'}{\overset{*}{\varepsilon}}, \quad \frac{1}{g} = \frac{\overset{*}{r}'}{\overset{*}{r}} \qquad \text{(XL, 1—4)}$$

Să aplicăm metoda perturbațiilor în prima aproximație. Vom considera diferențele

$$f - 1, \quad g - 1 \qquad \text{(XL, 1—5)}$$

ca foarte mici, ale căror puteri sau produse de ordin superior unității sînt neglijabile.

Fie Q funcția configurațională de partiție care corespunde stării (XL, 1—1)

$$Q = \frac{1}{N!} \int e^{-\frac{U}{kT}} \, dr_1 \ldots dr_N.$$

Pentru a utiliza coordonate reduse se împart distanțele $r_1, \ldots r_N$ la factorul $\overset{*}{r}^3$:

$$Q = \frac{\overset{*}{r}^{3N}}{N!} \int e^{-\frac{\overset{*}{\varepsilon} \Sigma \varphi \left(\frac{r_{ij}}{\overset{*}{r}} \right)}{kT}} \left(\frac{r_1}{\overset{*}{r}^3} \right) \ldots d \left(\frac{r_N}{\overset{*}{r}^3} \right).$$

Energia U a fost înlocuită în funcție de interacția dintre perechi de molecule:

$$U = \sum_{i<j} \varepsilon (r_{ij}).$$

Integrala de configurație depinde de $\overset{*}{r}^{3N}$, de raportul $\frac{kT}{\overset{*}{\varepsilon}}$, de volumul $\frac{V}{\overset{*}{r}^3}$ și de N. Putem deci scrie:

$$Q = \overset{*}{r}^{3N} \overset{*}{Q} \left(\frac{kT}{\overset{*}{\varepsilon}}, \frac{V}{\overset{*}{r}^3}, N \right), \qquad \text{(XL, 1—6)}$$

$\overset{*}{Q}$ fiind o funcție universală. Energia liberă de configurație fiind legată de Q prin relația:

$$A = - kT \ln Q,$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

este o variabilă intensivă şi trebuie să fie de forma:

$$A = N f(T, v),$$

în care f depinde numai de variabila intensivă T, iar $v = \frac{V}{N}$. Comparînd această expresie cu (XL, 1—6), rezultă:

$$Q = \overset{*}{r}^{3N} \left[q\left(\frac{kT}{\overset{*}{\varepsilon}}, \frac{v}{\overset{*}{r}^3} \right) \right]^N, \qquad \text{(XL, 1—6')}$$

q depinzînd numai de variabile intensive. Funcţia de partiţie configuraţională Q' care corespunde ecuaţiei (XL, 1—2) este deci:

$$Q' = \overset{*}{r}^{3N} q^N \left(\frac{kT}{\overset{*}{\varepsilon}}, \frac{v}{\overset{*}{r}^3} \right) = g^{-3N} Q\left(\frac{T}{f}, g^3 V \right). \qquad \text{(XL, 1—7)}$$

Formînd logaritmul funcţiei de partiţie Q', dezvoltînd funcţia Q în serie de puteri ale diferenţelor $f - 1$ şi $g - 1$ şi utilizînd relaţia dintre funcţia de partiţie şi mărimile E, p, se obţine expresia:

$$A_{\text{conf.}}(V,T) - A^0_{\text{conf.}}(VT) = E^0_{\text{conf.}}(f-1) + 3(NkT - p^0V)(g-1) \qquad \text{(XL, 1—8)}$$

Indicele ^{0} corespunde mărimilor care caracterizează starea standard (XL, 1—1) a lichidului. Expresia (XL, 1—8) este o consecinţă directă a principiului stărilor corespondente. Masa moleculelor rămînînd aceeaşi ca şi în starea de referinţă, diferenţa $A_{\text{conf.}}(V,T) - A^0_{\text{conf.}}(V,T)$ este egală cu diferenţa energiilor libere totale $A(V,T) - A^0(V,T)$ ale celor două stări şi indicele „conf." poate fi omis.

Rezultatul din (XL, 1—8) poate fi obţinut şi pe altă cale[1], formînd variaţia integralei de configuraţie, datorată unei variaţii elementare δU a energiei potenţiale U.

2. AMESTECURI: SOLUŢII CONFORME

Să considerăm acum un amestec de lichide. Pentru descrierea interacţiei dintre o moleculă de specia r şi o moleculă de specia s vom admite expresia:

$$\varepsilon_{rs}(r) = f_{rs}\, \varepsilon(g_{rs}\, r), \qquad \text{(XL, 2—1)}$$

în care $\varepsilon(r)$ este energia potenţială mutuală a două molecule din specii de referinţă, iar f_{rs}, g_{rs} sînt constante care depind numai de natura chimică

[1] I. Prigogine, „The Molecular Theory of Solutions," Amsterdam, 1957, p. 79.

a speciilor r, s. Această lege de interacție are aceeași formă ca și (XL, 1—3). Prin definiție, componentul de referință satisface condiția:

$$f_{00} = g_{00}. \qquad \text{(XL, 2—2)}$$

În afară de valabilitatea expresiei (XL, 2—1) și de premisele aplicate la deducerea principiului stărilor corespondente, vom admite ipoteza fundamentală că se poate găsi o specie de referință în raport cu care diferitele constante, f_{rs}, g_{rs} să fie toate apropiate de unitate, în sensul din aliniatul precedent. Această condiție este posibilă numai dacă forțele intermoleculare sînt de același ordin de mărime pentru toate perechile componentelor.

O relație importantă se obține aplicînd relației (XL, 1—4) regula de combinare (XXXV, 1—12):

$$g_{rs} = \frac{1}{2}(g_{rr} + g_{ss}). \qquad \text{(XL, 2—3)}$$

Sistemele multicomponente care urmează această relație au fost numite de Longuet-Higgins *soluții conforme* (sau conformale). Această denumire va fi menținută și atunci cînd condiția (XL, 1—3) nu este satisfăcută.

Să generalizăm acum rezultatele din aliniatul precedent pentru un sistem multicomponent. Sistemul neperturbat satisface condiția:

$$f_{rs} = g_{rs} = 1$$

și reprezintă un amestec ideal. Probabilitatea de a se găsi în i o moleculă din specia r și simultan în j o moleculă din specia s este egală cu produsul fracțiilor molare $x_r x_s$. Pentru aceste două componente, diferența $A(VT) - A^0(V,T)$ devine:

$$x_r\, x_s\, [E^0_{\text{conf}}\,(f_{rs} - 1) + 3(NkT - p^0\, V)\ (g_{rs} - 1)],$$

iar pentru întregul amestec se obține expresia:

$$A(V,T) - A^0(V,T) = \sum_{r,s} x_r\, x_s\, [E^0_{\text{conf}}(f_{rs} - 1) + 3(NkT - p^0 V)\ (g_{rs} - 1)] \qquad \text{(XL, 2—4)}$$

care reprezintă energia liberă a amestecului în raport cu a amestecului ideal de lichide (adică a componentelor pure) și cu termenii f, g care oglindesc forțele intermoleculare.

Din această din urmă expresie se pot deduce toate funcțiile termodinamice ale amestecului. Mai întîi, energia liberă din (XL, 2—4) poate fi înlocuită, fără eroare sensibilă, prin potențialul lui Gibbs:

$$G - G^0 = \sum_{r,s} x_r\, x_s [E^0_{\text{conf}}(f_{rs} - 1) + 3(NkT - pV^0)\,(g_{rs} - 1)], \qquad \text{(XL, 2—5)}$$

care pentru un mol devine:

$$\tilde{G} - \tilde{G}^0 = \sum_{r,s} x_r x_s [\tilde{E}^0_{\text{conf.}}(f_{rs} - 1) + 3(RT - p\tilde{V}^0)(g_{rs} - 1)]. \qquad \text{(XL, 2—6)}$$

Pentru un singur component r se obţine:

$$\tilde{G}_r - G_r^0 = \tilde{E}^0_{\text{conf.}}(f_{rr} - 1) + 3(RT - p\tilde{V}^0)(g_{rr} - 1). \quad \text{(XL, 2—7)}$$

O expresie asemănătoare se obţine pentru componentul s. Din (XL, 2—6) şi (XL, 2—7) rezultă potenţialul de exces $\tilde{G}^E$:

$$\tilde{G}^E = \sum_{rs} x_r x_s [\tilde{E}^0_{\text{conf.}}(2f_{rs} - f_{rr} - f_{ss}) + 3(RT - p\tilde{V}^0)(2g_{rs} - g_{rr} - g_{ss})] \quad \text{(XL, 2—8)}$$

Punînd:

$$2f_{rs} - f_{rr} - f_{ss} = d_{rs} \quad \text{(XL, 2—9)}$$

şi ţinînd seamă de (XL, 2—3), se obţine expresia simplă:

$$\tilde{G}^E = \tilde{E}^0_{\text{conf.}} \sum_{rs} x_r x_s d_{rs}. \quad \text{(XL, 2—10)}$$

Celelalte funcţii de exces rezultă imediat:

$$\tilde{S}^E = -\frac{\partial \tilde{E}^0_{\text{conf.}}}{\partial T} \sum_{r,s} x_r x_s d_{rs}, \quad \text{(XL, 2—11)}$$

$$\tilde{H}^E = \left(\tilde{E}^0_{\text{co}} - T\frac{\partial \tilde{E}^0_{\text{con.}}}{\partial T}\right) \sum_{r,s} x_r x_s d_{rs}. \quad \text{(XL, 2—12)}$$

$$\tilde{V}^E = \frac{\partial \tilde{E}^0_{\text{conf.}}}{\partial p} \sum_{r,s} x_r x_s d_{rs}. \quad \text{(XL, 2—13)}$$

Energia $\tilde{E}^0_{\text{conf.}}$ a componentului de referinţă este partea din energia internă care provine din interacţie. Este deci diferenţa dintre energia de referinţă a componentului în fază condensată şi energia sa ca gaz perfect. Poate fi egalată cu $RT - \lambda^0$, λ^0 fiind căldura latentă de vaporizare (cînd presiunea vaporilor este extrapolată la zero, pentru a ţine seamă, dacă este nevoie, de imperfecţiunea acesteia ca gaz).

Din expresiile funcţiilor de exces rezultă că acestea sînt proporţionale între ele. Ele stau în rapoartele:

$$\tilde{G}^E : \tilde{S}^E : \tilde{H}^E : \tilde{V}^E = (RT - \lambda^0) : \left(\frac{\partial \lambda^0}{\partial T} - R\right) : \left(T\frac{\partial \lambda^0}{\partial T} - \lambda^0\right) : \left(RT - \frac{\partial \lambda^0}{\partial p}\right), \quad \text{(XL, 2—14)}$$

care definesc o *secvenţă normală* de funcţii de exces. Acestea sînt fie toate pozitive:

$$\tilde{G}^E > 0,\ \tilde{S}^E > 0,\ \tilde{H}^E > 0,\ \tilde{V}^E > 0, \quad \text{(XL, 2—15)}$$

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

fie toate negative:

$$\tilde{G}^E < 0,\ \tilde{S}^E < 0,\ \tilde{H}^E < 0,\ \tilde{V}^E < 0. \qquad \text{(XL, 2—16)}$$

Această cerință a teoriei nu se verifică totdeauna. Astfel, deviații pozitive de la legea lui Raoult ar trebui să corespundă la absorbția de căldură ($\tilde{H}^E > 0$) și la expansiune de amestecare ($\tilde{V}^E > 0$). Există, în realitate, amestecuri cum sînt $CCl_4 + C(CH_3)_4$ care satisfac premisele teoriei soluțiilor conforme dar se formează cu contracție de volum deși prezintă abateri pozitive de la legea lui Raoult.

Dar chiar și pentru amestecuri ale căror funcții de exces au același semn, valabilitatea teoriei soluțiilor conforme nu este sigură. Astfel, în tabloul XL—1, sînt date valorile d_{12} deduse de Longuet-Higgins din datele experimentale pentru cîteva amestecuri pentru care toate funcțiile de exces au același semn. În coloanele a doua și a treia sînt date valorile deduse din $\tilde{G}^E$ și $\tilde{S}^E$. În coloanele a patra și a cincea, valorile calculate de Scatchard din tensiuni de vapori și din măsurători calorimetrice directe,

TABLOUL XL—1

Valorile expresiei d_{12} pentru cîteva amestecuri

Amestecul	$d_{12}(\tilde{G}^E)$	$d_{12}(\tilde{S}^E)$	$d_{12}(\tilde{H}^E)$		$d_{12}(\tilde{V}^E)$
			a	*b*	
$C_6H_6 + C_6H_{12}$	−0,039	−0,091	−0,050	−0,066	−0,077
$C_6H_6 + CCl_4$	−0,010	−0,012	−0,011	−0,009	−0,002
$CCl_4 + C_6H_{12}$	−0,009	−0,015	−0,013	—	−0,009

iar în ultima coloană, din măsurători de tensiuni de vapori. Rezultate asemănătoare s-au obținut și pentru alte sisteme. Din tablou rezultă că ordinul de mărime se menține constant. Dar pentru confirmarea teoriei ar trebui ca valoarea expresiei d_{12} din tabloul XL—1 să concorde cu cea dedusă direct din legea forțelor intermoleculare. O asemenea determinare există numai pentru sistemul $C_6H_6 + C_6H_{12}$, pentru care Waelbroeck[1] a obținut valoarea: $d_{12} = 0{,}00 \pm 0{,}02$. Acest rezultat nu concordă cu valoarea medie din tablou care este egală cu $-0{,}065$. Se poate realiza concordanță numai dacă d_{12} este tratat ca parametru ajustabil.

Valoarea $d_{12} = -0{,}065$ pare puțin probabilă și pe baza următoarelor considerații. Astfel, din (XL, 2—9), (XXXV, 1—6) și (XL, 1—4), rezultă succesiv:

$$d_{12} = 2f_{12} - f_{11} - f_{22} = \frac{1}{\overset{*}{\varepsilon}_{11}}(2\overset{*}{\varepsilon}_{12} - \overset{*}{\varepsilon}_{11} - \overset{*}{\varepsilon}_{22}) = 2\vartheta \qquad \text{(XL, 2—17)}$$

$$\frac{\overset{*}{\varepsilon}_{12}}{\overset{*}{\varepsilon}_{11}} = \frac{1}{2} + \frac{1}{2}\frac{\overset{*}{\varepsilon}_{22}}{\overset{*}{\varepsilon}_{11}} + \vartheta$$

[1] F. Waelbroeck, *J. Chem. Phys.*, 23, 749 (1955).

Ţinînd seamă de (XXXV, 1—5), se obţine relaţia:

$$\frac{\overset{*}{\varepsilon}_{12}}{\overset{*}{\varepsilon}_{11}} = 1 + \vartheta + \frac{\delta}{2} \qquad \text{(XL, 2—18)}$$

În § XXXV, 1 s-a arătat că pentru sistemul benzen + ciclohexan, $\delta = 0{,}0163$, iar din (XL, 2—17) rezultă $\frac{d_{12}}{2} = \vartheta$. Dacă această valoare reprezintă diferenţa dintre interacţiile moleculare, atunci din (XL, 2—18) şi (XXXV, 1—5) se obţin datele:

$$\frac{\overset{*}{\varepsilon}_{12}}{\overset{*}{\varepsilon}_{11}} = 1 + \vartheta + \frac{\delta}{2} = 0{,}975\,; \quad \frac{\overset{*}{\varepsilon}_{22}}{\overset{*}{\varepsilon}_{11}} = 1 + \delta = 1{,}0163. \qquad \text{(XL, 2—19)}$$

Înteracţiile dintre perechile de molecule diferite 1—2 ar urma să fie mai slabe decît interacţiile dintre perechile de molecule identice 1—1 şi 2—2, ceea ce nu este imposibil dar este puţin probabil, după cele ce se ştiu din valabilitatea regulilor de combinare.

Aceste consideraţii şi existenţa unor amestecuri pentru care funcţiile de exces $\widetilde{G}^E$ şi $\widetilde{V}^E$ nu au acelaşi semn arată că, limitată la termenii de ordinul întîi, teoria nu redă cu acurateţă proprietăţile amestecurilor. Totuşi, abordarea perturbaţională a amestecurilor de lichide, iniţiată de Longuet-Higgins, rămîne ca ghid interesant pentru dezvoltarea unei teorii de ordin superior care, în prima aproximaţie, urmează să se reducă la teoria prezentată mai sus.

BCU IASI / CENTRAL

Capitolul XLI

TEORIA POTENȚIALULUI MEDIU

Teoria potențialului mediu, elaborată de Prigogine și colab.[1], îmbină ideile care stau la baza modelului celular al amestecurilor de lichide cu teoria amestecurilor (soluțiilor) conforme. Suma interacțiilor dintre perechile de molecule din modelul celular este înlocuită printr-o interacție *medie*, dependentă de fracțiile molare. Această simplificare este justificată prin faptul că interacțiile dintre perechile de molecule din amestec nu pot fi prea diferite între ele. În adevăr, numărul moleculelor imediat vecine este relativ mare ($z \sim 10$), ceea ce favorizează o oarecare uniformizare a interacțiilor dintre ele.

Procesul de mediere poate fi aplicat fiecărei specii de molecule i din amestec, definind astfel un potențial mediu $\langle \varepsilon_i(r) \rangle$ pentru specia considerată. Se poate însă merge mai departe și defini un potențial mediu $\langle \varepsilon(r) \rangle$ pentru toate felurile de perechi din amestec. Această din urmă aproximație va fi utilizată în acest capitol.

Principiul stărilor corespondente poate fi aplicat atît amestecului de lichide, cît și componentelor pure dacă parametrii moleculari medii sînt cunoscuți. Comportarea funcțiilor de exces se leagă astfel direct de comportarea componentelor care poate fi determinată experimental sau dedusă prin metode statistice.

Teoria potențialului mediu a fost dezvoltată în două aproximații: o versiune simplă, mai puțin elaborată, și o aproximație îmbunătățită, mai rafinată. Vom începe cu prezentarea primei aproximații.

1. TEORIA POTENȚIALULUI MEDIU ÎN PRIMA APROXIMAȚIE

Energia medie de interacție $\langle \varepsilon(r) \rangle$ a unei perechi de molecule A, B dintr-un amestec, separate prin distanța r este reprezentată prin relația:

$$\langle \varepsilon(r) \rangle = x_A^2 \, \varepsilon_{AA}(r) + 2x_A \, x_B \, \varepsilon_{AB}(r) + x_B^2 \, \varepsilon_{BB}(r), \qquad \text{(XLI, 1—1)}$$

---

[1] I. Prigogine, A. Bellemans, A. Englert-Chowles, *J. Chem. Phys.*, **24**, 518 (1958) Rodica Vîlcu, *St. cerc. chim. (București)*, **17**, 3 (1969).

BCUJAI / CLUJ UNIVERSITY LIBRARY

în care x_A, x_B sînt fracțiile molare ale componentelor, iar diferitele energii de interacție ε_{AA}, ε_{BB}, ε_{AB} sînt de forma (XXXV, 1—1). Prin urmare, se poate scrie:

$$\overset{*}{\langle\varepsilon\rangle}\,\varphi\left(\frac{r}{\overset{*}{\langle r\rangle}}\right) = x_A^2\,\overset{*}{\varepsilon}_{AA}\,\varphi\left(\frac{r}{\overset{*}{r}_{AA}}\right) + 2x_A\,x_B\,\overset{*}{\varepsilon}_{AB}\,\varphi\left(\frac{r}{\overset{*}{r}_{AB}}\right) +$$

$$+\,x_B^2\,\overset{*}{\varepsilon}_{BB}\,\varphi\left(\frac{r}{\overset{*}{r}_{BB}}\right), \qquad \text{(XLI, 1—2)}$$

$\overset{*}{\langle\varepsilon\rangle}$, $\overset{*}{\langle r\rangle}$ fiind constante medii de interacție care depind de compoziție.

Să considerăm mai întîi cazul simplu cînd:

$$\overset{*}{r}_{AA} = \overset{*}{r}_{AB} = \overset{*}{r}_{BB}.$$

Atunci, rezultă evident:

$$\overset{*}{\langle\varepsilon\rangle} = x_A^2\,\overset{*}{\varepsilon}_{AA} + 2x_A\,x_B\,\overset{*}{\varepsilon}_{AB} + x_B^2\,\overset{*}{\varepsilon}_{BB}, \qquad \text{(XLI, 1—3)}$$

$$\overset{*}{\langle r\rangle} = \overset{*}{r}. \qquad \text{(XLI, 1—4)}$$

În cazul general însă:

$$\overset{*}{r}_{AA} \neq \overset{*}{r}_{AB} \neq \overset{*}{r}_{BB}.$$

Pentru energia de interacție $\varepsilon(r)$ vom utiliza o ecuație Lennard-Jones $(6, n)$ în care $9 < n < 14$:

$$\varepsilon(r) = \frac{\nu}{r^n} - \frac{\mu}{r^6}. \qquad \text{(XLI, 1—5)}$$

Se poate arăta[1] că $\overset{*}{\langle\varepsilon\rangle}$ și $\overset{*}{\langle r\rangle}$ nu se resimt apreciabil la schimbarea exponentului n, de aceea se poate adopta $n = 12$.

Pentru a deduce proprietățile amestecurilor de lichide să reluăm ecuația (XL, 1—6′) pe care o vom scrie sub forma:

$$Q = \overset{*}{r}^{3N}[q(T_r, V_r)^N, \qquad \text{(XLI, 1—6)}$$

T_r și V_r fiind variabile reduse corespunzătoare. Energia liberă de configurație $A_{conf.}$ este dată atunci de expresia:

$$\frac{A_{conf.}}{NkT} = \xi(T_r, V_r) - 3\ln\overset{*}{r}, \qquad \text{(XLI, 1—7)}$$

[1] Apendice XXI.

BCU IAȘI / CENTRUL UNIVERSITAR LIBRARY

în care

$$\xi(T_r, V_r) = -\ln q(T_r, V_r). \qquad \text{(XLI, 1—8)}$$

Potențialul de configurație $G_{conf.}$, corespunzător devine:

$$\frac{G_{conf.}}{NkT} = \frac{A_{conf.}}{NkT} + \frac{PV}{NkT} = \eta(T_r, p_r) - 3\ln \overset{*}{r}. \qquad \text{(XLI, 1—9)}$$

Mărimile $\eta(T_r, p_r)$ și $\xi(T_r, V_r)$ sînt legate între ele prin relația:

$$\eta(T_r, p_r) = \xi(T_r, V_r) - V_r \frac{\partial \xi(T_r, V_r)}{\partial V_r}.$$

În aproximația primară a potențialului mediu urmată aici, amestecul este tratat ca o substanță pură (în afară de entropia ideală de amestecare) caracterizată prin variabilele reduse:

$$\langle T_r \rangle = \frac{kT}{\langle \overset{*}{\varepsilon} \rangle}, \quad \langle V_r \rangle = \frac{V}{\langle \overset{*}{r} \rangle^3}, \quad \langle p_r \rangle = p \frac{\langle \overset{*}{r} \rangle^3}{\langle \overset{*}{\varepsilon} \rangle}.$$

Funcția de partiție configurațională (XLI, 1—6) trebuie înlocuită prin expresia:

$$Q = \frac{(N_A + N_B)!}{N_A!\, N_B!} [\langle \overset{*}{r} \rangle^3 q(\langle T_r \rangle, \langle V_r \rangle)]^{N_A + N_B}, \qquad \text{(XLI, 1—10)}$$

iar potențialul $G_{conf.}$ devine:

$$\frac{G_{conf.}}{(N_A + N_B)\, kT} = \eta(\langle T_r \rangle, \langle p_r \rangle) - 3\ln \langle \overset{*}{r} \rangle + x_A \ln x_A + x_B \ln x_B. \qquad \text{(XLI, 1—11)}$$

Cînd $x_A, x_B \to 1$, regăsim (XLI, 1—9). Funcția $\eta(T_r, p_r)$ poate fi obținută din datele experimentale privind componentele. Dacă se cunosc proprietățile unui component, cum ar fi A, se poate exprima $\eta(T_r, p_r)$ prin proprietățile acestui component. Dezvoltînd $\eta(T_r, p_r)$ în puteri ale mărimilor $\frac{1}{T_r}$ și p_r, în vecinătatea expresiei $\eta(T_{rAA}, p_{rAA})$, se obține:

$$\eta(T_r, p_r) = \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\eta_{AA}^{(m,n}}{T_{rAA}^m\, m!\, n!} \left(\frac{T_{rAA}}{T_r} - 1 \right)^m (p_r - p_{rAA})^n, \qquad \text{(XLI, 1—12)}$$

unde:

$$\eta^{(m,n)} = \frac{\partial^{m+n} \eta(T_r, p_r)}{\partial \left(\frac{1}{T_r} \right)^m \partial p_r^n}. \qquad \text{(XLI, 1—13)}$$

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Din (XLI, 1—9), rezultă:

$$\frac{\eta^{(m,n)}}{T_r^m} = \frac{1}{T^m}\left(\frac{\overset{*}{\varepsilon}}{\overset{*}{r}^3}\right)^n \frac{\partial^{m+n}\dfrac{G_{conf}}{NkT}}{\partial\left(\dfrac{1}{T}\right)^m \partial p^n}. \qquad \text{(XLI, 1—14)}$$

În tabloul XLI—1 sînt date valorile cîtorva derivate $\eta^{(m,n)}$ calculate cu ajutorul ecuaţiei (XLI, 1—14).

TABLOUL XLI—1

Valorile cîtorva derivate $\eta^{(m,n)}$

$\eta(T_r, p_r) = \dfrac{\widetilde{G}}{kT} + 3\ln \overset{*}{r}$	$\dfrac{\eta^{(3,0)}}{T_r^3} = \dfrac{1}{k}\left(2C_P + T\,\dfrac{dC_P}{dT}\right)$
$\dfrac{\eta^{(1,0)}}{T_r} = \dfrac{\widetilde{H}}{kT}$	$T_r\,\eta^{(0,1)} = V_r$
$\dfrac{\eta^{(2,0)}}{T_r^2} = -\dfrac{C_P}{k}$	

Expresiile funcţiilor de exces se obţin din (XLI, 1—11). Limitînd discuţia la funcţiile de exces pentru presiunea zero, rezultă pentru potenţialul de exces G^E, entalpia H^E şi volumul V^E de exces:

$$\frac{G^E}{NkT} = [\eta(\langle T_r\rangle) - x_A\,\eta\,(T_{rAA}) - x_B\,\eta(T_{rBB})] - 3[\ln\langle\overset{*}{r}\rangle - x_A \ln \overset{*}{r}_{AA} - x_B \ln \overset{*}{r}_{BB}], \qquad \text{(XLI, 1—15)}$$

unde $\eta\ (T_r,\ p_r = 0)$ s-a notat prin $\eta(T_r)$. Totodată din tabloul XLI—1, rezultă:

$$\frac{H^E}{NkT} = \frac{\eta^{(1,0)}(\langle T_r\rangle)}{\langle T_r\rangle} - x_A\frac{\eta^{(1,0)}(T_{rAA})}{T_{rAA}} - x_B\frac{\eta^{(1,0)}(T_{rBB})}{T_{rBB}}, \qquad \text{(XLI, 1—16)}$$

$$\frac{V^E}{N} = \langle\overset{*}{r}\rangle^3\widetilde{V}_r(\langle T_r\rangle) - x_A\,\overset{*}{r}{}^3_{AA}\,\widetilde{V}_r(T_{rAA}) - x_B\,\overset{*}{r}{}^3_{BB}\,\widetilde{V}_r(T_{rBB}). \qquad \text{(XLI, 1—17)}$$

BCU Cluj / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Temperaturile reduse pentru componentele pure sînt:

$$T_{rAA} = \frac{kT}{\overset{*}{\varepsilon}_{AA}}, \quad T_{rBB} = \frac{kT}{\overset{*}{\varepsilon}_{BB}}. \qquad \text{(XLI, 1—18)}$$

Funcțiile de exces pot fi determinate pe cale grafică. Aici însă vom menționa expresiile acestora în funcție de ϑ, δ și ρ. Ca și mai înainte, vom presupune că $p = 0$, vom considera componentul A ca specie de referință și vom limita expresiile funcțiilor de exces la puterea doua a parametrilor ϑ, δ, ρ. Dezvoltînd $\eta(\langle T_r \rangle)$ și $\eta(T_{rBB})$ în vecinătatea expresiei $\eta(T_{rAA})$, iar $\ln \langle \overset{*}{r} \rangle$ și $\ln \overset{*}{r}_{BB}$ în jur de $\ln \overset{*}{r}_{AA}$, relația (XLI, 1—12) devine:

$$\frac{G^E}{NkT} = \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\eta_{AA}^{(m,0)}}{m!\, T_{rAA}^m} \left[\left(\frac{T_{rAA}}{\langle T_r \rangle} - 1 \right)^m - x_B \left(\frac{T_{rAA}}{T_{rBB}} - 1 \right)^m \right] + \qquad \text{(XLI, 1—19)}$$

$$+ 3 \sum_{m=1}^{\infty} \frac{(-1)^m}{m} \left[\left(\frac{\langle \overset{*}{r} \rangle}{\overset{*}{r}_{AA}} - 1 \right)^m - x_B \left(\frac{\overset{*}{r}_{BB}}{\overset{*}{r}_{AA}} - 1 \right)^m \right],$$

unde

$$\frac{T_{rAA}}{\langle T_r \rangle} - 1 = \frac{\langle \overset{*}{\varepsilon} \rangle}{\overset{*}{\varepsilon}_{AA}} - 1; \quad \frac{T_{rAA}}{T_{rBB}} - 1 = \frac{\overset{*}{\varepsilon}_{BB}}{\overset{*}{\varepsilon}_{AA}} - 1 = \delta, \qquad \text{(XLI, 1—20)}$$

iar $\frac{\langle \overset{*}{\varepsilon} \rangle}{\overset{*}{\varepsilon}_{AA}}, \frac{\langle \overset{*}{r} \rangle}{\overset{*}{r}_{AA}}$ sînt date în Apendice XXI (relațiile (13) și (14)) pînă la al doilea ordin în ϑ, δ și ρ. Se obțin astfel relațiile:

$$\left(\frac{T_{rAA}}{\langle T_r \rangle} - 1 \right) - x_B \left(\frac{T_{rAA}}{T_{rBB}} - 1 \right) = x_A x_B (2\vartheta - 18\rho^2),$$

$$\left(\frac{T_{rAA}}{\langle T_r \rangle} - 1 \right)^2 - x_B \left(\frac{T_{rAA}}{T_{rBB}} - 1 \right)^2 = x_A x_B (-\delta^2 + 4\vartheta\, \delta\, x_B + 4\vartheta^2 x_A x_B),$$

$$\text{(XLI, 1—21)}$$

$$\left(\frac{\langle \overset{*}{r} \rangle}{\overset{*}{r}_{AA}} - 1 \right) - x_B \left(\frac{\overset{*}{r}_{BB}}{\overset{*}{r}_{AA}} - 1 \right) = x_A x_B \rho \left[\frac{17}{4} \rho + \vartheta (x_A - x_B) + \frac{1}{2} \delta \right],$$

$$\left(\frac{\langle \overset{*}{r} \rangle}{\overset{*}{r}_{AA}} - 1 \right)^2 - x_B \left(\frac{\overset{*}{r}_{BB}}{\overset{*}{r}_{AA}} - 1 \right)^2 = - x_A x_B \rho^2.$$

BIBLIOTECA CENTRALĂ UNIVERSITARY

Introducîndu-le în (XLI, 1—19) se obține potențialul molar de exces $\widetilde{G}^E$, pînă la al doilea ordin:

$$\widetilde{G}^E = \left\{ \widetilde{H}_A(2\vartheta - 18\rho^2) - \frac{1}{2} TC_{PA}(\delta^2 - 4\vartheta\delta x_B - 4\vartheta^2 x_A x_B) - \right. \quad \text{(XLI, 1—22)}$$

$$\left. - 3kT\rho\left[\frac{13}{4}\rho + \vartheta(x_A - x_B) + \frac{1}{2}\delta\right]\right\} x_A x_B.$$

Entalpia de exces se obține derivînd potențialul $\widetilde{G}^E$ în raport cu temperatura T. Pentru $p = 0$, rezultă:

$$\widetilde{H}^E = \left[(\widetilde{H}_A - TC_{PA})(2\vartheta - 18\rho^2) - \frac{1}{2} T^2 \frac{dC_{PA}}{dT} (\delta^2 - 4\vartheta\delta x_B - \right. \quad \text{(XLI, 1—23)}$$

$$\left. - 4\vartheta^2 x_A x_B)\right] x_A x_B.$$

Volumul de exces, dedus din (XLI, 1—17) este:

$$\widetilde{V}^E = \left\{ \widetilde{V}_A \rho \left[\frac{13}{4}\rho + \vartheta(x_A - x_B) + \frac{1}{2}\delta\right] + T\frac{d\widetilde{V}_A}{dT} (-2\vartheta - \delta^2 + \right.$$

$$+ 4\vartheta\,\delta x_B + 4\vartheta^2 x_A x_B) + 18\rho^2 + 3\rho\delta - 6\rho\vartheta x_B] + \quad \text{(XLI, 1—24}$$

$$\left. + \frac{1}{2} T^2 \frac{d^2\widetilde{V}_A}{dT^2} [-\delta^2 + 4\vartheta\,\delta x_B + 4\delta^2 x_A x_B]\right\} x_A x_B.$$

De menționat că contribuțiile de ordinul întîi din funcțiile de exces din (XLI, 1—22) — (XLI, 1—24) sînt identice cu funcțiile de exces calculate prin teoria soluțiilor conforme, ceea ce dovedește coerența teoriei potențialului mediu.

2. VERSIUNEA ÎMBUNĂTĂȚITĂ A TEORIEI POTENȚIALULUI MEDIU

În versiunea îmbunătățită a teoriei, se introduc constante medii de potențial $\langle \overset{*}{\varepsilon}_i \rangle$, $\langle \overset{*}{r}_i \rangle$ pentru fiecare specie moleculară în locul mediilor globale $\langle \overset{*}{\varepsilon} \rangle, \langle \overset{*}{r} \rangle$. În felul acesta se poate ține seama de fluctuațiile locale datorate diferențelor dintre forțele intermoleculare.

Presupunînd o distribuție haotică a moleculelor în amestec, funcția de partiție configurațională (XLI, 1—10) ia acum forma:

$$Q = \frac{(N_A + N_B)!}{N_A!\,N_B!} [\langle \overset{*}{r}_A \rangle^3 q(\langle T_{rA} \rangle, \langle V_{rA} \rangle)]^{N_A} \times [\langle \overset{*}{r} \quad q(\langle T_{rB} \rangle, [\langle V_{rB} \rangle)]^{N_B}, \quad \text{(XLI,2—1)}$$

în care $q\ (T_r,\ V_r)$ este aceeași funcție universală ca și (XLI, 1—6) pentru lichidele pure. Această ecuație se bazează pe ideea că funcția de partiție pentru o moleculă din amestec este aceeași funcție de variabilele $T_r,\ V_r$ ca și funcția de partiție pentru o moleculă din lichidul pur. Deoarece T_r și V_r depind de $\langle \overset{*}{\varepsilon}_t \rangle$ și $\langle \overset{*}{r}_t \rangle$, procesul de amestecare constă deci în variația variabilelor reduse datorată variației parametrilor de interacție și nu a variabilelor macrofizice $T,\ V,\ P$. Această condiție este îndeplinită cînd componentele amestecului nu diferă mult între ele.

Premisa implicată de ecuația (XLI, 2—1) poate fi privită ca ipoteză a aditivității, conform căreia, cu excepția entropiei ideale de amestecare, energia liberă de amestecare este egală cu suma energiilor pe care le-ar avea componentele pentru aceleași variabile reduse T_r, V_r care caracterizează amestecul. În adevăr, energia dedusă din (XLI, 2—1) este:

$$\frac{A_{\text{conf}_s}}{NkT} = x_A[\xi(\langle T_{rA}\rangle, \langle V_{rA}\rangle) - 3\ln\langle \overset{*}{r}_A\rangle + \ln x_A] +$$

$$+ x_B[\xi(\langle T_{rB}\rangle, \langle V_{rB}\rangle) - 3\ln\langle \overset{*}{r}_B\rangle + \ln x_B]. \qquad \text{(XLI, 2—2)}$$

Este o generalizare a ecuației (XLI, 1—7). Funcția universală $\xi(T_r,\ V_r)$ poate fi dedusă din datele experimentale corespunzătoare componentelor pure ca și $\eta\ (T_r,\ p_r)$ din (XLI, 1—12):

$$\xi\ (T_r,\ V_r) = \sum_{m=0}^{\infty}\sum_{n=0}^{\infty} \frac{\xi_{AA}^{(m,n)}}{T_{AA}^m m!\, n!}\left(\frac{T_{rAA}}{T_r} - 1\right)^m (V_r - V_{rAA})^n, \qquad \text{(XLI, 2—3)}$$

unde:

$$\xi^{(m,n)} = \frac{\partial^{m+n}\,\xi(T_r,\ V_r)}{\partial\left(\dfrac{1}{T_r}\right)^m \partial\, V_r^n} = \frac{T_r^m}{T^m}\,\overset{*}{r}^{3n}\,\frac{\partial^{m+n}\dfrac{A_{\text{conf}_s}}{NkT}}{\partial\left(\dfrac{1}{T}\right)^m \partial V^n}. \qquad \text{(XLI, 2—4)}$$

În tabloul XLI—2 sînt date derivatele mai importante $\xi^{(m,n)}$.

TABLOUL XLI—2

Derivatele mai importante $\xi^{(m,n)}$

$$\xi(T_r,\ V_r) = \frac{\widetilde{A}}{kT} + 3\ln\overset{*}{r} \qquad \xi^{(0,2)}\ T_r\frac{\overset{*}{\varepsilon}}{\overset{*}{r}^6} = -\frac{\partial p}{\partial V}$$

$$\frac{\xi^{(1,0)}}{T_r} = \frac{\widetilde{E}}{kT} \qquad \varepsilon^{(0,3)}\ T_r\frac{\overset{*}{\varepsilon}}{\overset{*}{r}^9} = -\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}$$

$$\frac{\xi^{(2,0)}}{T_r^2} = -\frac{C_V}{k} \qquad \xi^{(1,1)}\frac{\overset{*}{\varepsilon}}{\overset{*}{r}^3} = T\frac{\partial p}{\partial T} - p$$

$$\xi^{(0,1)}\ T_r\frac{\overset{*}{\varepsilon}}{\overset{*}{r}^3} = -p \qquad \xi^{(1,2)}\frac{\overset{*}{\varepsilon}}{\overset{*}{r}^6} = T\frac{\partial^2 p}{\partial V\partial T} - \frac{\partial p}{\partial V}$$

$$\frac{\xi^{(2,1)}}{T_r^2}\,\overset{*}{r}^3 = -\frac{1}{k}\frac{\partial C_V}{\partial V}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Toate mărimile se referă numai la partea configurațională.

Variabilele reduse, T_{rA}, T_{rB}, sînt date de relațiile:

$$\langle T_{rA}\rangle = \frac{kT}{\langle \overset{*}{\varepsilon}_A\rangle}, \quad \langle T_{rB}\rangle = \frac{kT}{\langle \overset{*}{\varepsilon}_B\rangle}. \tag{XLI, 2–5}$$

Volumele reduse pot fi scrise sub forma:

$$\gamma\langle V_{rA}\rangle = \frac{a_A^3}{\langle \overset{*}{r}_A\rangle^3}, \quad \gamma\langle V_{rB}\rangle = \frac{a_B^3}{\langle \overset{*}{r}_B\rangle^3},$$

unde γ este un factor geometric iar a_A, a_B sînt distanțele medii dintre moleculele A, B și vecinele lor. Admițînd omogenitatea mediului:

$$a_A = a_B = a, \tag{XLI, 2–6}$$

a fiind distanța medie dintre o moleculă și vecinele sale imediate din lichidul pur. În urma acestei simplificări:

$$\frac{\langle V_{rB}\rangle}{\langle V_{rA}\rangle} = \frac{\langle \overset{*}{r}_A\rangle^3}{\langle \overset{*}{r}_B\rangle^3}, \tag{XLI, 2–7}$$

iar volumul total V al sistemului devine:

$$\frac{V}{N} = \frac{1}{\gamma a^3} = x_A\langle \overset{*}{r}_A\rangle^3\langle V_{rA}\rangle + x_B\langle \overset{*}{r}_B\rangle^3\langle V_{rB}\rangle. \tag{XLI, 2–8}$$

Pentru determinarea mărimilor $\langle \overset{*}{\varepsilon}_A\rangle$, $\langle \overset{*}{\varepsilon}_B\rangle$, $\langle \overset{*}{r}_A\rangle$, $\langle \overset{*}{r}_B\rangle$ din interacțiile medii $\langle \varepsilon_A(r)\rangle$ și $\langle \varepsilon_B(r)\rangle$ să considerăm o moleculă A din amestec. Interacția sa medie cu moleculele vecine care se află la distanța r, va fi:

$$\langle \varepsilon_A(r)\rangle = x_A\,\varepsilon_{AA}(r) + x_B\,\varepsilon_{BB}(r). \tag{XLI, 2–9}$$

Interacțiile $\varepsilon_{AA}(r)$ și $\varepsilon_{BB}(r)$ sînt presupuse de forma $\overset{*}{\varepsilon}\varphi\left(\frac{r}{\overset{*}{r}}\right)$ și la fel $\langle \varepsilon_A(r)\rangle$. Deci:

$$\langle \overset{*}{\varepsilon}_A\rangle\,\varphi\left(\frac{r}{\langle \overset{*}{r}\rangle}\right) = x_A\,\overset{*}{\varepsilon}_{AA}\,\varphi\left(\frac{r}{\overset{*}{r}_{AA}}\right) + x_B\,\overset{*}{\varepsilon}_{BB}\,\varphi\left(\frac{r}{\overset{*}{r}_{BB}}\right). \tag{XLI, 2–10}$$

Această relație definește mediile $\langle \overset{*}{\varepsilon}_A\rangle$ și $\langle \overset{*}{\varepsilon}_B\rangle$.

Pentru molecule de aceleași dimensiuni:

$$\langle \overset{*}{\varepsilon}_A\rangle = x_A\overset{*}{\varepsilon}_{AA} + x_B\,\overset{*}{\varepsilon}_{BB}, \langle \overset{*}{r}_A\rangle = \overset{*}{r} \tag{XLI, 2–11}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Biblioteca de Chimie

și la fel $\langle {}^{*}_{\varepsilon_B} \rangle$ și $\langle {}^{*}_{r_B} \rangle$. În cazul general, cînd:

$$ {}^{*}_{r_{AA}} \neq {}^{*}_{r_{AB}} \neq {}^{*}_{r_{BB}}, $$

vom presupune că $\varphi\left(\frac{r}{{}^{*}_{r}}\right)$ are forma (1) din Apendicele XXI în care $n = 12$:

$$ \varphi\left(\frac{r}{{}^{*}_{r}}\right) = \left(\frac{{}^{*}_{r}}{r}\right)^{12} - 2\left(\frac{{}^{*}_{r}}{r}\right)^{6}. \qquad \text{(XLI, 2—12)} $$

Ținînd seamă de (XLI, 2—10) se obțin expresiile [1]:

$$ \langle {}^{*}_{\varepsilon_A} \rangle = \frac{(x_A\, {}^{*}_{\varepsilon_{AA}}\, {}^{*6}_{r_{AA}} + x_B\, {}^{*}_{\varepsilon_{AB}}\, {}^{*6}_{r_{AB}})^2}{(x_A\, {}^{*}_{\varepsilon_{AA}}\, {}^{*12}_{r_{AA}} + x_B\, {}^{*}_{\varepsilon_{AB}}\, {}^{*12}_{r_{AB}})}, $$

$$ \langle {}^{*}_{r_A} \rangle = \left[\frac{x_A\, {}^{*}_{\varepsilon_{AA}}\, {}^{*12}_{r_{AA}} + x_B\, {}^{*}_{\varepsilon_{AB}}\, {}^{12}_{r_{AB}}}{x_A\, {}^{*}_{\varepsilon_{AA}}\, {}^{*6}_{r_{AA}} + x_B\, {}^{*}_{\varepsilon_{AB}}\, {}^{*6}_{r_{AB}}}\right]^{1/6}, \qquad \text{(XLI, 2—13)} $$

iar pentru B:

$$ \langle {}^{*}_{\varepsilon_B} \rangle = \frac{(x_B\, {}^{*}_{\varepsilon_{BB}}\, {}^{*6}_{r_{BB}} + x_A\, {}^{*}_{\varepsilon_{AB}}\, {}^{*6}_{r_{AB}})^2}{(x_B\, {}^{*}_{\varepsilon_{BB}}\, {}^{*12}_{r_{BB}} + x_A\, {}^{*}_{\varepsilon_{AB}}\, {}^{*12}_{r_{AB}})}, $$

$$ \langle {}^{*}_{r_B} \rangle = \left[\frac{x_B\, {}^{*}_{\varepsilon_{BB}}\, {}^{*12}_{r_{BB}} + x_A\, {}^{*}_{\varepsilon_{AB}}\, {}^{*12}_{r_{AB}}}{x_B\, {}^{*}_{\varepsilon_{BB}}\, {}^{*6}_{r_{BB}} + x_A\, {}^{*}_{\varepsilon_{AB}}\, {}^{*6}_{r_{AB}}}\right]^{1/6}, \qquad \text{(XLI, 2—14)} $$

Funcțiile de exces obținute dezvoltînd ecuațiile (XLI, 2—2) și (XLI, 2—3) și introducînd parametrii ϑ, δ și ρ sînt în general complicate. Pentru exemplificare, redăm expresia $\tilde{G}^E$ a potențialului molar de exces:

$$ \tilde{G}^E = \left\{\tilde{H}_A(2\vartheta - 9\rho^2) + \frac{1}{2}\, T\, C_{PA}(\delta^2 - 4\vartheta\delta x_B - 4\vartheta^2 x_A x_B) - \right. $$

$$ - \frac{1}{2} T\, C_{VA}\left[\vartheta(x_A - x_B) + \frac{1}{2}\delta\right]^2 + \frac{9}{4\chi_A}\tilde{V}_A\rho^2 - \frac{3}{2\chi_A}\, T\frac{d\tilde{V}_A}{dT}\rho\left[\vartheta(x_A - x_B) + \frac{1}{2}\delta\right] - \qquad \text{(XLI, 2—15)} $$

$$ \left. - \frac{3}{2} k\, T\, \rho\left[5\rho + \vartheta(x_A - x_B) + \frac{1}{2}\delta\right]\right\} x_A\, x_B, $$

în care χ reprezintă coeficientul de compresibilitate termică. Celelalte mărimi au semnificările cunoscute.

---

[1] Calculele sînt redate în Apendice XXI.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Pentru volumul molar de exces şi entalpia molară de exces, expresiile sînt încă mai complicate. Astfel, pentru volumul de exces se obţine:

$$\tilde{V}^E = \frac{3}{2}\tilde{V}_A\,\rho\left[2\vartheta(x_A - x_B) - \delta - \frac{1}{4}\rho\right] + T\,\frac{d\tilde{V}_A}{dT}\left(-2\vartheta - \delta^2 + 4\vartheta^2\,x_A\,x_B + \right.$$

$$\left. + 4\vartheta\,\delta x_B + 9\rho^2 + \frac{3}{2}\,\rho\vartheta - 9\rho\vartheta\,x_B + \frac{15}{4}\,\rho\delta\right) + \frac{1}{2}\,T^2\frac{d^2\tilde{V}_A}{dT^2}(-\delta^2 + 4\vartheta\delta x_B + 4\vartheta^2 x_A\,x_B) +$$

$$+ \frac{1}{2}\,T\,\tilde{V}_A\,\chi_A\left(\frac{\partial C_{VA}}{\partial V}\right)_T\left[\vartheta(x_A - x_B) + \frac{1}{2}\delta\right]^2 + \frac{9}{8}\left(\frac{\partial^2\tilde{V}_A}{\partial p^2}\right)_T\frac{1}{\chi_A^2}\,\rho^2 -$$

$$-\frac{3}{2}T\left[\frac{1}{\chi_A^2\,\tilde{V}_A}\left(\frac{\partial^2\tilde{V}_A}{\partial p^2}\right)_T\frac{d\tilde{V}}{dT} + \frac{1}{\chi_A}\,\frac{\partial^2\tilde{V}_A}{\partial p\,\partial T}\right]\rho\left[\vartheta(x_A - x_B) + \frac{1}{2}\delta\right]. \qquad \text{(XLI, 2—16)}$$

Entalpia şi entropia de exces se obţin derivînd expresia (XLI, 2—15) în raport cu T.

3. COMPARAŢII ÎNTRE CELE DOUĂ APROXIMAŢII ALE TEORIEI POTENŢIALULUI MEDIU

Mai întîi, termenii de ordinul întîi din (XLI, 2—15) şi (XLI, 2—16) concordă cu cei din versiunea simplificată: (XLI, 1—22) şi (XLI, 1—24). Este o dovadă de consistenţa teoriei.

Să considerăm acum cîteva cazuri limită.

1. $\rho = 0$.

Potenţialul molar de exces din (XLI, 1—22) şi (XLI, 2—15) diferă numai prin termenul:

$$\frac{1}{2}\,T\,C_{VA}\left[\vartheta(x_A - x_B) + \frac{1}{2}\,\delta\right]^2, \qquad \text{(XLI, 2—17)}$$

care are o pondere redusă (TC_{VA} ~ cîteva sute de calorii gram). Tot astfel volumele de exces (XLI, 1—24) şi (XLI, 2—16) diferă prin termenul:

$$-\frac{1}{2}\,T\left(\frac{\partial\tilde{V}_A}{\partial p}\right)_T\frac{\partial C_{PA}}{\partial V}\left[\vartheta(x_A - x_B) + \frac{1}{2}\,\delta\right]^2, \qquad \text{(XLI, 2—18)}$$

de valoare, de asemenea, mică. Ambele aproximaţii conduc la rezultate foarte apropiate între ele.

BCU IAŞI / CENTRU UNIVERSITARY LIBRARY

2. $\vartheta = \delta = 0$.

În acest caz relațiile (XLI, 1—22) și (XLI, 1—27) devin:

$$\tilde{G}^E = -\left(18\,\tilde{H}_A + \frac{57}{4}\,kT\right)\rho^2 x_A x_B, \qquad \text{(XLI, 2—19)}$$

$$\tilde{V}^E = \left(\frac{39}{4}\,\tilde{V}_A + 18\,T\frac{d\tilde{V}_A}{dT}\right)\rho^2 x_A x_B. \qquad \text{(XLI, 2—20)}$$

Utilizînd datele experimentale pentru CCl_4, se obțin rezultatele:

$$\tilde{G}^E = 126 \cdot 10^3\,\rho^2 x_A x_B \text{ cal}\cdot\text{mol}^{-1};\quad \tilde{V} = 1\,470\,\rho^2 x_A x_B \text{ cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}.$$

În urma acestei simplificări, expresiile (XLI, 2—15) și (XLI, 2—16) devin:

$$\tilde{G}^E = -\left(9\tilde{H}_A - \frac{9}{4}\frac{\tilde{V}_A}{\chi_A} + \frac{15}{2}\,kT\right)\rho^2 x_A x_B, \qquad \text{(XLI, 2—21)}$$

$$\tilde{V}^E = \left(-\frac{3}{8}\,\tilde{V}_A + \frac{9}{8}\left(\frac{\partial^2 \tilde{V}_A}{\partial p^2}\right)_T \frac{1}{\chi_A^2} + 9T\frac{d\tilde{V}_A}{dT}\right)\rho^2 x_A x_B. \qquad \text{(XLI, 2—22)}$$

Luînd din nou CCl_4 ca specie de referință, rezultă:

$$\tilde{G}^E = 123 \cdot 10^3\,\rho^2 x_A x_B \text{ cal}\cdot\text{mol}^{-1};\quad \tilde{V}^E = 1\,370\,\rho^2 x_A x_B \text{ cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}.$$

Din compararea acestor exemple rezultă că cele două versiuni ale teoriei sînt echivalente. Concluzia rămîne valabilă și în cazul general cînd ϑ, δ și ρ sînt simultan diferite de zero. Nu pare deci rezonabil să se facă apel la relații complicate cînd versiunea simplificată poate fi aplicată cu același succes. Rezultate diferite se obțin dacă se iau în considerare deformările de rețea [1], de care nu este cazul să ne ocupăm.

[1] I. Prigogine, op. cit., p. 191.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Capitolul XLII

SOLUȚII DE GAZE ÎN LICHIDE

La presiuni mici, solubilitatea gazelor în lichide este în general redusă. Astfel, la 20°C și la presiunea atmosferică, 100 g apă dizolvă 0,00434 g oxigen și numai 0,001859 g azot. Feomenul are însă o deosebită însemnătate biologică : fără solubilitatea gazului în apă — a oxigenului în primul rînd — nu ar fi posibilă viața ființelor acvatice, iar fără dizolvarea oxigenului în sînge nu ar fi cu putință viața omului și a celorlalte mamifere.

1. SOLUBILITATEA GAZELOR ÎN LICHIDE. LEGEA LUI HENRY

Pentru a exprima solubilitatea gazelor în lichide, Bunsen a propus așa-numitul *coeficient de absorbție*, definit prin volumul gazului, redus la condițiile normale (0 °C și 1 atm.), care se dizolvă în unitatea de volum de solvent, la temperatura de experiență și la presiunea de 1 atmosferă. O altă măsură a solubilității, *coeficientul de solubilitate*, sugerat de Ostwald, este definit prin volumul gazului, măsurat în condițiile de temperatură și presiune în care are loc dizolvarea, absorbit în unitatea de volum de lichid. Adesea este însă preferabil să se exprime solubilitatea gazului prin fracția sa molară. În tabloul XLII — 1 sînt date valorile coeficienților de absorbție ai cîtorva gaze în lichidele uzuale. Unele gaze — NH_3, HCl, H_2S — prezintă coeficienți mari de absorbție în apă. Fenomenul este datorat faptului că aceste gaze reacționează chimic cu apa,

TABLOUL XLII—1

Coeficienții de absorbție ai cîtorva gaze, la 20°C

	H_2	N_2	O_2	CO	CO_2	H_2S	NH_3	HCl
Apă	0,017	0,015	0,028	0,025	6,88	2,68	710	442
Sulfură de carbon	0,031	0,049	—	0,076	0,83	—	—	—
Alcool etilic	0,080	0,130	0,143	0,177	3,0	—	—	—
Acetonă	0,065	0,129	0,207	0,198	6,5	—	—	—
Eter etilic	0,12	0,24	0,415	0,38	5,0	—	—	—
Benzen	0,066	0,104	0,163	0,153	—	—	—	—

dînd, produși noi de reacție :

$$NH_3 + H_2O \rightarrow NH_4OH \rightarrow NH_4^+ + OH^-$$

$$HCl + H_2O \rightarrow HCl \cdot H_2O \rightarrow Cl^- + H_3O^+$$

$$H_2S + H_2O \rightarrow H_2S \cdot H_2O \rightarrow HS^- + H_3O^+$$

În cele ce urmează vom considera numai solubilitatea gazelor care nu reacționează cu solvenții, numită adesea *solubilitatea fizică* spre a o deosebi de solubilitatea gazelor care intră în reacție cu solvenții, numită *solubilitate chimică*.

Solubilitatea unui gaz într-un lichid depinde de doi factori: de presiune și de temperatură. Conexiunea dintre solubilitate și presiune este dată de legea lui Henry [1], potrivit căreia, presiunea gazului absorbit p, este proporțională cu concentrația sa c, din soluția cu care stă în echilibru:

$$p = Kc \qquad \text{(XLII, 1—1)}$$

Constanta de proporționalitate K depinde de temperatură, de natura gazului și a solventului.

Dacă gazul cu care soluția este în echilibru urmează legea gazelor perfecte:

$$p = \frac{n_g RT}{V} = c_g RT,$$

n_g fiind numărul de moli care se găsesc în volumul de gaz V, iar c_g concentrația gazului. Ecuația (XLII, 1—1) poate fi scrisă deci sub forma:

$$\frac{c}{c_g} = \frac{RT}{K} \qquad \text{(XLII, 1—2)}$$

Raportul $\frac{c}{c_g}$ redă distribuția moleculelor gazului între soluția sa și faza sa gazoasă.

În tabloul XLII—2 este ilustrată valabilitatea legii lui Henry. Raportul $\frac{p}{c} = K$ păstrează, la temperatura de experiență, o valoare riguros constantă.

TABLOUL XLII—2

Solubilitatea clorurii de metil în apă, la 25°C

p, mm Hg	c, mol. l^{-1}	$K.10^{-3}$	p, mm Hg	c, mol.l^{-1}	$K.10^{-3}$
205,2	0,02872	7,15	670,4	0,09383	7,15
302,7	0,04232	7,15	756,1	0,1059	7,15
353,2	0,05075	7,16	856,4	0,1198	7,15
573,2	0,02013	7,15	935,9	0,1308	7,16

[1] W. Henry, *Phil. Trans.*, 29, 274 (1803).

Legea lui Henry are valabilitate limitată la presiuni de echilibru şi solubilităţi mici. Pentru a facilita analiza sa mai amănunţită să considerăm sistemul binar compus din solvent şi un singur gaz dizolvat şi să exprimăm solubilitatea acestuia prin fracţia sa molară x_2, Legea lui Henry poate fi scrisă sub forma:

$$p_2 = P_2 x_2, \qquad \text{(XLII, 1—3)}$$

p_2 fiind presiunea de echilibru a gazului. Constanta lui Henry P_2 are acum dimensiunile unei presiuni şi reprezintă presiunea de vapori a lichidului pur, de la care provine gazul dizolvat, la temperatura soluţiei. Ea poate fi obţinută prin extrapolare, din variaţia tensiunii de vapori a lichidului cu $\frac{1}{T}$ care este în general liniară: ecuaţia (XXVIII, 5—18): fig. XLII—1.

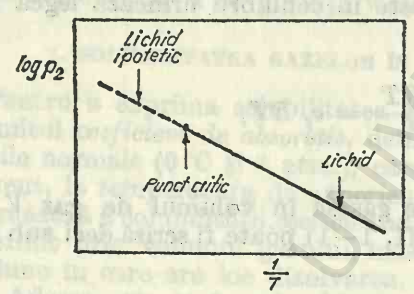


Fig. XLII—1. — Extrapolarea tensiunii de saturare a unui lichid într-un domeniu lichid ipotetic.

Potrivit ecuaţiei (XLII, 1—3), constanta P_2 ar trebui să depindă numai de natura gazului dizolvat şi să fie independentă de natura solventului. Aşa cum reiese din tabloul XLII—3, această concluzie este infirmată de experienţă. În coloana a doua a tabloului este dată solubilitatea $x_2 \cdot 10^4$ a gazelor din prima coloană la 25°C şi presiunea de 1 atm dedusă utilizînd valoarea constantei P_2, obţinută prin extrapolare, după metoda

TABLOUL XLII—3

Solubilitatea $x_2 \cdot 10^4$ *a citorva gaze în diferiţi solvenţi;* $T = 25°C$, $p_2 = 1$ atm

	Ideală	n-C_7F_{16}	n-C_7H_{16}	CCl_4	CS_2	$(CH_3)_2CO$
H_2	8	14,01	6,88	3,19	1,49	2,31
N_2	10	38,7	—	6,29	2,22	5,92
CH_4	35	82,6	—	28,4	13,12	12,3
CO_2	160	208,8	121	107	32,8	—

indicată mai sus. În celelalte coloane sînt date solubilităţile, determinate experimental. Solubilitatea ideală diferă sensibil de solubilităţile observate, cu care menţine comun numai ordinul de mărime.

O expresie corectă a solubilităţii gazelor în lichide, valabilă într-un domeniu larg de presiuni, se obţine înlocuind în (XLII, 1—3) presiunea

p_2 prin activitatea a_2^{gaz}, iar x_2 prin activitatea a_2^{lichid}:

$$a_2^{gaz} = P_2\, a_2^{lichid}. \qquad \text{(XLII, 1—4)}$$

Cum $a_2^{lichid} = \gamma_2 x_2$, γ_2 fiind coeficientul de activitate, ecuația precedentă ia forma:

$$a_2^{gaz} = P_2\, \gamma_2\, x_2. \qquad \text{(XLII, 1—5)}$$

La presiuni mici, $a_2^{gaz} \to p_2$, iar x_2 luînd valori mici, $\gamma_2 \to 1$: regăsim legea lui Henry (XLII, 1—3). Variația coeficienților de activitate γ_1 și γ_2 (al solventului și al gazului dizolvat) cu fracțiile molare este dată de ecuații de forma (XXXIX, 3—8), în care pentru γ_1 se poate menține normarea $\gamma_1 \to 1$, cînd $x_1 \to 1$. Deci:

$$\ln \gamma_1 = \frac{A}{RT} x_2^2. \qquad \text{(XLII, 1—6)}$$

Pentru γ_2 însă vom introduce condiția de normare $\gamma_2 \to 1$ cînd $x_2 \to 0$ adică $x_1 \to 1$. În acest caz:

$$\ln \gamma_2 = \frac{A}{RT}(x_1^2 - 1). \qquad \text{(XLII, 1—7)}$$

Pentru evaluarea solubilității gazelor în lichide, Hildebrand[1] și colaboratorii, au stabilit corelații semiempirice între solubilitatea gazelor nepolare și parametrii de dizolvare ai solvenților, definiți în § XXXVII,3, precum și între solubilitatea acestora și energia caracteristică ε a gazelor din ecuația lui Lennard-Jones. În figura XLII—2 sînt reprezentate valorile log x_2 în funcție de valorile parametrilor de dizolvare δ_1 ai mai multor solvenți[2]. Cu unele excepții, datele experimentale se așază pe drepte. În figura XLII—3, log x_2 este reprezentat în funcție de constanta ε a gazelor din ecuația lui Lennard-Jones. Punctele experimentale se așază de asemenea pe drepte. Figurile XLII-2 și XLII-3 pot fi utilizate pentru a prezice solubilități ale gazelor nepolare, în caz că datele experimentale lipsesc, precum și pentru a descoperi date de exactitate îndoielnică. Previzi-

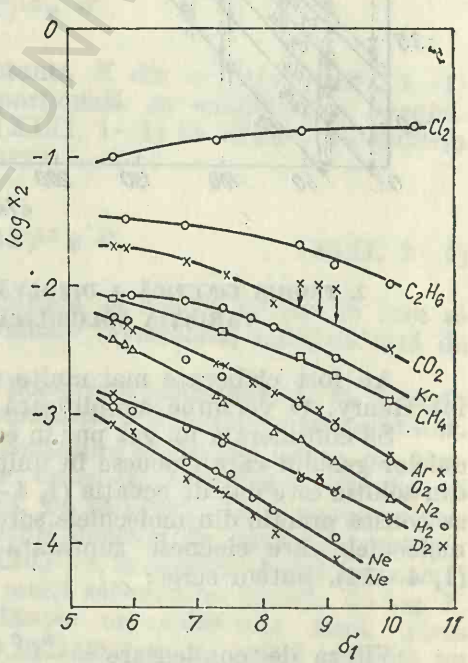


Fig. XLII—2. — Solubilitatea unor gaze în funcție de parametrul δ_1, al solventului.

[1] J. H. Hildebrand, R. L. Scott, op. cit., p. 45—48.
[2] Datele necesare: J. H. Hildebrand, R. L. Scott, op. cit., Apendice 3, p. 162—163.

unile sînt, firește, limitate la temperatura de 25 °C. Din cauza caracterului acid al bioxidului de carbon, soluțiile sale în C_6H_6 și CCl_4 prezintă abateri de la regula de corelație. Din cauza efectelor cuantice, solubilitatea gazelor He, H_2, Ne din figura XLII—3 este mai mare decît cea prevăzută [1].

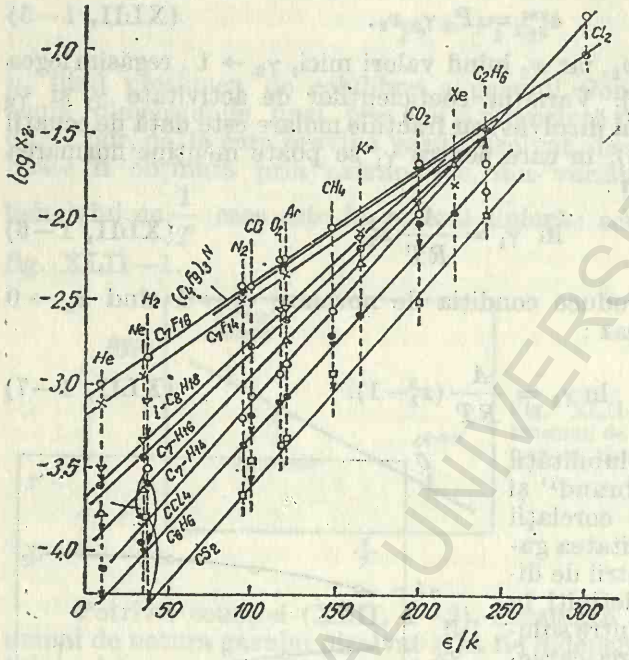


Fig. XLII—3. — Solubilitatea unor gaze în funcție de parametrul $\frac{\varepsilon}{k}$.

2. TEORIA CINETICĂ A DIZOLVĂRII UNUI GAZ ÎNTR-UN LICHID. VARIAȚIA SOLUBILITĂȚII CU TEMPERATURA

Au fost elaborate mai multe teorii cinetice pentru explicarea legii lui Henry. O versiune simplificată este prezentată în cele ce urmează.

Să considerăm un gaz pur în echilibru cu soluția sa. Numărul moleculelor gazului care ciocnesc în unitatea de timp, unitatea de suprafață din soluție este dat de ecuația (I, 4—14). Soluția fiind diluată, suprafața sa constă practic din moleculele solventului și putem presupune că toate moleculele care ciocnesc suprafața se condensează. Ținînd seama de (I, 4—14), putem scrie:

$$\text{Viteza de condensare} = \frac{n_g \bar{c}}{4} = \frac{p}{(2\pi m k T)^{1/2}}, \qquad \text{(XLII, 2—1)}$$

n_g fiind concentrația, p presiunea fazei gazoase, iar m masa moleculelor gazului.

[1] Alte metode de corelare a solubilității gazelor: J. M. Prausnitz, op. cit., p. 368—372.

Viteza de vaporizare a gazului este dată de numărul moleculelor de gaz care reușesc să strabată unitatea de suprafață din soluție în unitatea de timp. Pentru aceasta moleculele trebuie să posede o energie minimă ε, necesară pentru a putea învinge stratul de tranziție al lichidului. Dacă n_s este concentrația gazului în soluție, probabilitatea ca o moleculă să aibă energia ε este $n_s e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}$ și viteza de evaporare devine:

$$\text{Viteza de evaporare} = n_s e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}. \qquad \text{(XLII, 2—2)}$$

Sistemul fiind în echilibru, vitezele celor două procese opuse — condensare, evaporare — sînt egale. Egalînd ecuațiile precedente rezultă:

$$p = [(2\pi m kT)^{1/2} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}] n_s. \qquad \text{(XLII, 2—3)}$$

La o temperatură dată cantitatea:

$$(2\pi m kT)^{1/2} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}$$

are o valoare constantă: este constanta K din ecuația (XLII, 1—1) și presiunea fazei gazoase este proporțională cu solubilitatea gazului.

Comparînd (XLII, 2—3) cu (XLII, 1—1) se obține dependența de temperatură a constantei lui Henry:

$$K = (2\pi mkT)^{1/2} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}. \qquad \text{(XLII, 2—4)}$$

Această relație are o valabilitate limitată la soluții diluate în care se poate presupune că ε păstrează o valoare invariabilă, independentă de concentrație.

Asimilînd dizolvarea gazului cu lichefierea (condensarea) sa, energia ε poate fi privită ca energie de vaporizare a lichidului corespunzător.

Potrivit ecuației (XLII, 2—4), constanta lui Henry crește cu temperatura. La presiune constantă ar urma ca solubilitatea gazului să scadă odată cu ridicarea temperaturii. În realitate, comportarea solubilității unui gaz la variația de temperatură depinde de natura solventului. Acest fapt reiese imediat din figura XLII—4, în care este redat logaritmul solubilității x_2 a argonului[1] în mai mulți solvenți, în funcție de log T. În solvenții ca CS_2, în care solubilitatea argonului este mică (circa $4{,}8 \cdot 10^{-4}$ la 25° C), solubilitatea scade cu temperatura, adică prezintă un coeficient negativ de temperatură. Dimpotrivă, în solvenți ca $C_6H_{11}CH_3$, în care solubilitatea gazului este de 4 ori mai mare (ca $18{,}5 \cdot 10^{-4}$ la 25 °C), ea crește cu temperatura, prezentînd un coeficient pozitiv de temperatură.

[1] J. H. Hildebrand, R. L. Scott, op. cit., p. 42.

Explicarea acestor regularităţi decurge imediat din corelarea solubilităţii gazelor cu căldura de dizolvare. În adevăr, la $p = 1$, solubilitatea x_2 reprezintă chiar constanta de echilibru a procesului de dizolvare:

$$A(gaz) + B(lichid) \leftrightarrows A(soluţie)\ conc.\ x_2$$

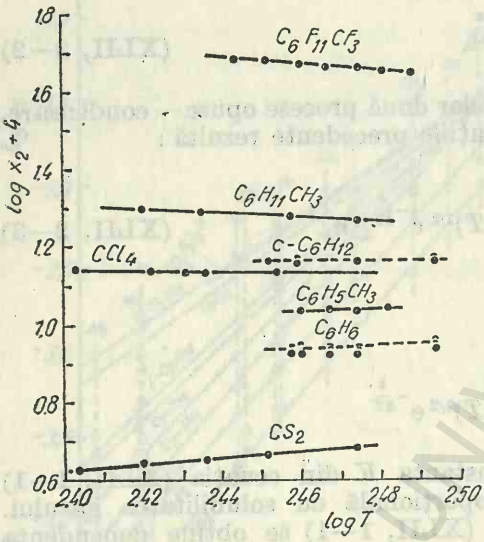


Fig. XLII—4. — Solubilitatea argonului în mai mulţi solvenţi, în funcţie de temperatură.

Ţinînd seamă de variaţia constantei de echilibru cu temperatura [1], se poate scrie:

$$\frac{\partial \ln x_2}{\partial \left(\frac{1}{T}\right)} = -\frac{\Delta \bar{H}_2}{R}, \quad \text{(XLII, 2—5)}$$

unde $\Delta \bar{H}_2 = \bar{H}_2^{\text{soluţie}} - H_2^{\text{gaz}}$ reprezintă variaţia entalpiei parţial molare. Această variaţie mai poate fi pusă sub forma:

$$\Delta \bar{H}_2 = (H_2^{\text{lichid}} - H_2^{\text{gaz}}) + (\bar{H}_2^{\text{soluţie}} - H_2^{\text{lichid}}), \quad \text{(XLII, 2—6)}$$

unde H_2^{lichid} reprezintă entalpia lichidului (ipotetic), la temperatura soluţiei, provenit din condensarea gazului. Prima paranteză este egală cu căldura de condensare a gazului pur şi este deci negativă. A doua paranteză reprezintă entalpia parţială de amestecare a celor două lichide. În absenţa fenomenelor de solvatare, această mărime tinde să fie pozitivă. Dacă predomină valoarea parantezei a doua $\Delta \bar{H}_2 > 0$ şi solubilitatea prezintă un coeficient pozitiv de temperatură. În caz contrar, solubilitatea gazului scade cu temperatura.

[1] Vol. I, 1, p. 52.

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Capitolul XLIII

SOLUȚII DILUATE DE SOLIDE ÎN LICHIDE. NEELECTROLIȚI

Soluțiile diluate ale solidelor se caracterizează prin concentrația predominantă a componentului lichid, care servește ca solvent. Concentrațiile substanțelor dizolvate sînt foarte reduse comparativ cu concentrația solventului, față de care, în condiții determinate, ele devin neglijabile. Ca urmare a diluției, interacțiile dintre moleculele substanțelor dizolvate sînt disparente și proprietățile soluțiilor diluate depind numai de numărul — de concentrația — moleculelor dizolvate și nu de natura lor: sînt *proprietăți coligative*. De aici decurge remarcabila simplitate a legilor soluțiilor diluate și a interpretării lor cinetice, ceea ce justifică, din punct de vedere didactic, prioritatea acordată prezentării lor.

Studiul proprietăților soluțiilor diluate a contribuit hotărîtor la dezvoltarea chimiei fizice a soluțiilor și a reacțiilor chimice în soluții. Legile și proprietățile soluțiilor diluate pot fi tratate din punct de vedere atît termodinamic cît și cinetic. Aici ne vom limita numai la tratarea cinetică. J. H. van't Hoff, întemeietor al chimiei fizice moderne, a subliniat importanța presiunii osmotice pentru tratarea teoretică a soluțiilor. De aceea, teoria soluțiilor diluate, putînd fi abordată plecînd de la presiunea lor osmotică, este adesea considerată ca *teorie osmotică a soluțiilor*. Nu vom urma această orientare[1] iar presiunea osmotică va fi tratată, fără preferință, în rînd cu alte mărimi fizice care caracterizează soluțiile.

În acest capitol vom considera numai soluții de neelectroliți, care nu conduc curentul electric, reprezentate prin soluțiile unor substanțe organice ca zaharoza, rezorcina, naftalina, camforul,... Soluțiile de electroliți, reprezentate prin soluțiile apoase ale acizilor, bazelor și sărurilor, formează obiectul altui capitol.

1. COBORÎREA TENSIUNII DE VAPORI A SOLVENTULUI. LEGEA LUI RAOULT

Dacă o substanță solidă, nevolatilă, este dizolvată într-un lichid, tensiunea de vapori a acestuia scade. Faptul era cunoscut de Berthollet (1803) și Faraday (1822) încă la începutul secolului XIX. Prima contribuție importantă a fost adusă însă de L. von Babo (1847) care a introdus noțiunea de *coborîre relativă* a tensiunii de vapori. Dacă p_0 este tensiunea de vapori a solventului pur, iar p, tensiunea de vapori a soluției, expresia:

$$\frac{p_0 - p}{p_0}$$

[1] Pentru o asemenea orientare: K. JELLINEK, op. cit., II, p. 651—764.

formează coborîrea relativă a tensiunii de vapori. Babo a arătat că aceasta este o constantă pentru o soluţie dată, independentă de temperatura la care este măsurată. Din măsurători efectuate la soluţii apoase de săruri, Wüllner (1856—1860) a conchis că coborîrea tensiunii de vapori este proporţională cu concentraţia soluţiei.

Efectuînd măsurători pe soluţiile mai multor solide în diferiţi solvenţi organici, Raoult [1] a confirmat concluziile lui Babo şi Wüllner şi a formulat relaţia :

$$\frac{p_0 - p}{p_0} = \frac{n_2}{N + n_2} = x_2, \qquad \text{(XLIII, 1—1)}$$

în care N şi n_2 reprezintă numărul de molecule de solvent şi de substanţă dizolvată, iar x_2 fracţia molară a acesteia. Relaţia, numită legea lui Raoult, constituie o generalizare de importanţă fundamentală pentru studiul soluţiilor. Punînd $n_2 = n$ şi neglijînd pe n_2 faţă de N, deoarece soluţia este diluată, relaţia precedentă devine :

$$\frac{p_0 - p}{p_0} = \frac{n}{N}. \qquad \text{(XLIII, 1—2)}$$

Este o altă expresie a legii lui Raoult.

Pentru ilustrarea legii lui Raoult, redăm în tabloul XLIII—1, cîteva din rezultatele obţinute de Frazer, Lovelace şi Rogers [2], pentru soluţiile apoase de manită, la 20 °C. După legea lui Raoult $\frac{p_0 - p}{n}$ trebuie să fie

TABLOUL XLIII—1

Coborîrea tensiunilor de vapori ale soluţiilor apoase de manită.
T = 20°C

Manită, g la 1 000 g apă	n Moli manită la 55,55 moli apă	$p_0 - p$ mm Hg	$\frac{p_0 - p}{n}$
17,930	0,0984	0,0307	0,3113
36,004	0,1977	0,0614	0,3108
53,051	0,2962	0,0922	0,3133
89,938	0,4938	0,1536	0,3111
108,243	0,5944	0,1860	0,3129
126,283	0,6934	0,2182	0,3118
144,357	0,7927	0,2478	0,3126
162,332	0,8913	0,2791	0,3131
180,451	0,9008	0,3096	0,3124

[1] F. M. Raoult, *Z. phys. Chem.*, 2, 353 (1888).

[2] J.C.W. Frazer, B. F. Lovelace, T.H. Rogers, *J. Am. Chem. Soc.*, 42, 1793 (1920).

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

egal cu $\frac{p_0}{N} = \frac{17,54}{55,55} = 0,3159$, ceea ce datele din ultima coloană a tabloului confirmă pe deplin.

În tabloul XLIII—2 este dată coborîrea molară ($n = 1$) a tensiunilor de vapori pentru soluţiile apoase ale mai multor substanţe. Conform ecuaţiei (XLIII, 1—2) ultima coloană ar trebui să fie egală cu $\frac{p_0 \times 1}{55,55} = \frac{4,579 \times 1}{55,55} = 0,0824$ mm Hg. În limita erorilor experimentale, rezultatele obţinute concordă satisfăcător cu valoarea calculată.

TABLOUL XLIII—2

Coborîrea tensiunii de vapori a soluţiilor apoase ale cîtorva substanţe.
T = 0°C

Substanţa dizolvată	Moli la 1 000 g apă	Coborîrea molară a tensiunii de vapori mm Hg
Zaharoză	0,1375	0,0801
	0,1506	0,0840
	0,1723	0,0860
Eritrită	0,2310	0,0783
Dextroză + H_2O	0,2545	0,0791

Dacă în locul unei soluţii binare — solvent, substanţă dizolvată — cum s-a presupus mai înainte, se consideră o soluţie care conţine n_2, n_3,... moli din mai multe substanţe dizolvate, generalizarea legii lui Raoult rezultă imediat, punînd $n = n_2 + n_3 + \ldots$ Rezultă astfel:

$$\frac{p_0 - p}{p_0} = \frac{n_2 + n_3 + \ldots}{N + n_2 + n_3 + \ldots} = x_2 + x_3 + \ldots \qquad \text{(XLIII, 1—3)}$$

sau, neglijînd n_2, n_3,... faţă de N:

$$\frac{p_0 - p}{p_0} = \frac{n_2 + n_3 + \ldots}{N}. \qquad \text{(XLIII, 1—4)}$$

Pentru fundamentarea cinetică a legii lui Raoult, să reluăm ecuaţia (XXVIII, 5—30) şi să considerăm o soluţie binară care conţine n moli substanţă dizolvată şi N moli solvent. Pentru tensiunea de vapori a soluţiei, p, şi a solventului pur, p^0, putem scrie consecutiv:

$$p = P_t e^{-\frac{\lambda}{RT}}, \quad p^0 = P_t^0 e^{-\frac{\lambda^0}{RT}}.$$

Soluţia fiind diluată, λ nu diferă sensibil de λ^0 şi formînd raportul $\frac{p}{p_0}$ se obţine relaţia:

$$\frac{p}{p_0} = \frac{P_t}{P_t^0}, \qquad \text{(XLIII, 1—5)}$$

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

în care presiunile termice P_t şi P_t^0 sînt proporţionale cu numărul de molecule de solvent. Dacă într-un volum V de solvent pur se află N moli care contribuie la tensiunea de vapori, în acelaşi volum de soluţie numărul acestora se reduce la $N - n$ deoarece n moli solvent s-au înlocuit prin n moli substanţă dizolvată nevolatilă. Deci :

$$\frac{P_t}{P_t^0} = \frac{N-n}{N} = 1 - \frac{n}{N}. \qquad \text{(XLIII, 1—6)}$$

Din ultimele două relaţii rezultă :

$$\frac{p}{p_0} = 1 - \frac{n}{N}$$

sau :

$$\frac{p_0 - p}{p_0} = \frac{n}{N}.$$

Regăsim, prin consideraţii cinetice elementare, una din expresiile legii lui Raoult. Au fost elaborate şi alte teorii cinetice ale coborîrii tensiunii de vapori[1]), dar toate converg la demonstrarea relaţiei (XLIII, 1—5), care se tratează în continuare ca mai înainte.

Legea lui Raoult a fost stabilită într-o epocă în care determinărilor de greutăţi moleculare le revenea o însemnătate deosebită pentru procesul de consolidare a teoriei corpusculare (atomico-moleculare) a materiei. De aceea, coborîrea tensiunii de vapori a soluţiilor a fost aplicată (şi poate fi aplicată şi în prezent) la determinări de ponderi moleculare. În acest scop se înlocuieşte n prin raportul dintre greutatea g a substanţei dizolvate şi ponderea sa moleculară $\frac{g}{M_2}$ şi la fel N prin raportul $\frac{G}{M_1}$ dintre masa solventului G şi ponderea moleculară M_1 corespunzătoare. Ecuaţia (XLIII, 1—1) ia atunci forma :

$$\frac{p_0 - p}{p_0} = \frac{g/M_2}{G/M_1 + g/M_2} \qquad \text{(XLIII, 1—7)}$$

şi neglijînd raportul g/M_2 faţă de G/M_1 :

$$\frac{p_0 - p}{p_0} = \frac{g\,M_1}{G \cdot M_2}. \qquad \text{(XLIII, 1—8)}$$

Cunoscînd cantităţile g, G şi ponderea moleculară M_1 a solventului, se poate determina ponderea moleculară M_2 a substanţei dizolvate din măsurarea tensiunii de vapori a solventului pur şi a soluţiei [2]).

---

[1]) Spre exemplu : G. Jaeger, *Z. phys. Chem.*, 93, 297 (1919); F. Tinker, *Phil. Mag.* (6), 33, 428 (1917); 34, 526 (1917); W.C.Mc C. Lewis, „A. System of Physical Chemistry", II, London, 1925, p. 199. K. Jellinek, op. cit., II, p. 710—727.

[2]) Descrierea metodelor de determinare a tensiunilor de vapori : K. Jellinek, op. cit., II, p. 704—711; J. R. Partington, op. cit., II, p. 226.

2. RIDICAREA PUNCTULUI DE FIERBERE AL SOLUȚIILOR

Ridicarea temperaturii de fierbere a unei soluții, față de a solventului pur, este o consecință a coborîrii tensiunii de vapori datorată dizolvării unei substanțe nevolatile. Temperatura de fierbere este temperatura la care tensiunea de vapori devine egală cu presiunea exterioară (1 atm, cînd fierberea are loc în vase deschise). În figura XLIII—1 sînt schițate curbele care dau tensiunile de vapori în funcție de temperatură pentru solventul pur și pentru soluție : ultima se află totdeauna sub prima. Temperatura de fierbere care corespunde presiunii de 1 atm a vaporilor solventului pur este T_0, pe cînd vaporii soluției ajung la aceeași presiune la temperatura superioară T. Ridicarea punctului de fierbere $\Delta T_e = T - T_0$ este reprezentată în figură prin segmentul de dreaptă AB. Coborîrea tensiunii de vapori $p_0 - p$, la temperatura T_0, este reprezentată prin AC și deoarece presiunea solventului pur p_0 este 1 atm, segmentul AC este proporțional cu $\frac{p_0 - p}{p_0}$. Curbele tensiunilor de vapori ale soluțiilor diluate pot fi considerate ca practic paralele în regiunea temperaturii de fierbere și raportul $\frac{AB}{AC}$ păstrează o valoare constantă k_e, adică :

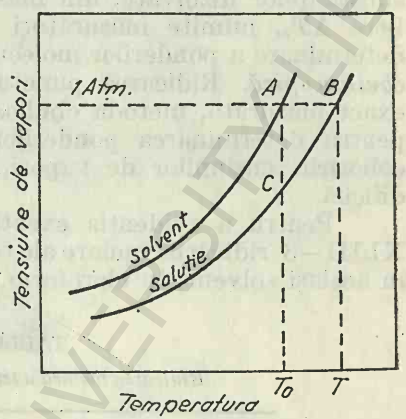


Fig. XLIII—1. — Ridicarea temperaturii de fierbere a unei soluții.

$$\frac{AB}{AC} = \text{const.}$$

sau, avînd în vedere semnificarea segmentelor AB și AC :

$$\Delta T_e = k_e \frac{p_0 - p}{p_0}. \qquad \text{(XLIII, 2—1)}$$

Comparînd această relație cu (XLIII, 1—1), rezultă :

$$\Delta T_e = k_e x_2, \qquad \text{(XLIII, 2—2)}$$

unde k_e este o constantă, independentă de natura substanței dizolvate, numită *constantă ebulioscopică*. Este expresia legii lui Raoult [1]. Înlocuind fracția molară x_2 se obțin relații echivalente cu (XLIII, 1—2), (XLIII, 1—7)

[1] F. M. Raoult, *Compt. rend.*, **87**, 167 (1871); **122**, 1175 (1896).

şi (XLIII, 1—8), dintre care :

$$\Delta T_e = k_e \frac{g\, M_1}{G\, M_2} \qquad \text{(XLIII, 2—3)}$$

îşi găseşte o frecventă aplicare la determinarea greutăţii moleculare M_2 a substanţelor dizolvate, din măsurători ale ridicării temperaturii de fierbere ΔT_e, numite măsurători *ebulioscopice* (ebuliometrice). Metoda de determinare a ponderilor moleculare din astfel de măsurători este numită *ebulioscopică*. Ridicarea punctului de fierbere al unei soluţii putînd fi exact măsurată, metoda ebulioscopică se bucură de o largă utilizare [1] şi pentru determinarea ponderilor moleculare, a înlocuit practic metoda coborîrii tensiunilor de vapori, mai puţin exactă şi de o execuţie mai dificilă.

Pentru a evidenţia exactitatea legii lui Raoult, redăm în tabloul XLIII—3 ridicările molare ale temperaturii de fierbere a două substanţe, în acelaşi solvent, în cloroform. Datele din ultima coloană trebuie să fie

TABLOUL XLIII—3

Ridicarea molară a temperaturii de fierbere în cloroform

Substanţa dizolvată	g, grame în 100 grame solvent	ΔT	$\frac{\Delta T\, M_2}{g}$
Naftalină	0,281	0,084	38,2
$M_2 = 128{,}06$	0,532	0,161	38,7
	1,165	0,351	38,6
	1,510	0,455	38,6
	1,920	0,575	38,3
	2,462	0,736	38,3
Camfor	0,445	0,113	38,6
$M_2 = 152{,}13$	0,936	0,237	38,5
	1,633	0,420	39,1
	2,156	0,544	39,2

egale între ele, independent de natura substanţei dizolvate, ceea ce se verifică ireproşabil.

Pentru fundamentarea cinetico-moleculară a legii lui Raoult vom relua aceeaşi ecuaţie (XXVIII, 5—30). Tensiunile de vapori p_0 şi p a solventului pur şi a soluţiei fiind acum egale (1 atm în condiţii obişnuite), putem scrie consecutiv :

$$P_t^0\, e^{-\frac{\lambda}{RT_0}} = P_t\, e^{-\frac{\lambda}{R(T_0+\Delta T}} = P_t\, e^{-\frac{\lambda}{RT_0\left(1+\frac{\Delta T}{T_0}\right)}} = P_t\, e^{-\frac{\lambda}{RT_0}\left(1-\frac{\Delta T}{T_0}\right)},$$

$T_0 + \Delta T$ fiind temperatura de fierbere a soluţiei, iar P_t^0 şi P_t presiunea termică a solventului pur şi a soluţiei. Ultimul termen se obţine neglijînd

[1] Pentru execuţia practică a metodei : K. Jellinek, op. cit., II, p. 740—757.

puterile superioare ale raportului $\frac{\Delta T}{T_0}$ din dezvoltarea $\frac{1}{1+\frac{\Delta T}{T_0}}$, deoarece soluția fiind diluată, acestea sînt infiniți mici de ordin superior care pot fi omiși. Formînd raportul dintre presiunile termice se obține:

$$\frac{P_t}{P_t^0} = e^{-\frac{\lambda \Delta T}{RT_0^2}}.$$

Dezvoltînd exponențiala în serie, reținînd numai primii doi termeni (ceilalți termeni fiind neglijabili) din dezvoltare și înlocuind raportul $\frac{P_t}{P_t^0}$ prin valoarea sa din (XLIII, 1—6) rezultă:

$$1 - \frac{n}{N} = 1 - \frac{\lambda \Delta T}{RT_0^2}.$$

Se obține astfel expresia:

$$\Delta T = \frac{RT_0^2}{\lambda} x_2 = k_2 x_2. \qquad \text{(XLIII, 2—4)}$$

Din compararea cu (XLIII, 2—2) reiese semnificarea fizică a constantei ebulioscopice:

$$k_e = \frac{RT_0^2}{\lambda}. \qquad \text{(XLIII, 2—5)}$$

Se poate vedea ușor că expresia (XLIII, 2—4) poate fi scrisă sub forma echivalentă:

$$\Delta T = \frac{RT_0^2}{l} \frac{g}{GM_2}, \qquad \text{(XLIII, 2—6)}$$

în care $l = \frac{\lambda}{M_1}$ reprezintă căldura de vaporizare pe gram de solvent. Exprimînd concentrația în moli la 1 000 grame solvent, această formulă devine:

$$\Delta T = \frac{RT_0^2}{1\,000\, l} m = K_e m, \qquad \text{(XLIII, 2—7)}$$

constanta ebulioscopică molară K_e ca și k_e depind de natura solventului și pot fi calculate din căldura de vaporizare și temperatura de fierbere a acestuia.

BUJAS CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Tabloul XLIII—4 permite compararea constantelor ebulioscopice ale cîtorva solvenţi, calculate conform ecuaţiei (XLIII, 2—7), cu cele găsite experimental, determinînd ridicarea punctelor de fierbere la solu-

TABLOUL XLIII—4

Constantele ebulioscopice moleculare ale cîtorva solvenţi

Solventul	T_0, °K	λ, cal. mol^{-1}	l, cal. g^{-1}	K_e	
				calc.	exper.
Apă	373,1	9 690	538,3	0,513	0,52
Alcool etilic	351,5	9 960	216,5	1,13	1,2
,, metilic	337,8	8 470	264,5	0,86	0,8
Benzen	353,2	7 340	93,9	2,62	2,7
Cloroform	338,4	7 080	59,29	3,83	3,7

ţiile unor substanţe dizolvate, de greutăţi moleculare cunoscute[1]. Concordanţa dintre datele experimentale şi valorile calculate este satisfăcătoare, diferenţele rămînînd în limita erorilor experimentale.

Cînd soluţia conţine mai multe substanţe dizolvate, în locul fracţiei molare x_2 din (XLIII, 2—4) apare suma fracţiilor molare $x_2 + x_3 + \ldots$ ale componentelor dizolvate, iar în locul molarităţii m din (XLIII, 2—7), suma molarităţilor $m_2 + m_3 + \ldots$ acestora. Cele două ecuaţii îşi păstrează valabilitatea dacă $x_2 + x_3 + \ldots$ sau $m_2 + m_3 + \ldots$ se menţin la valori mici pentru ca soluţiile să rămînă diluate.

3. COBORÎREA PUNCTULUI DE CONGELARE AL SOLUŢIILOR

O altă consecinţă a diminuării tensiunii de vapori a soluţiilor care conţin substanţe dizolvate nevolatile, constă în coborîrea temperaturii lor de congelare faţă de a solventului pur. Fenomenul este cunoscut de multă vreme, iar Blagden[2] a arătat încă în 1788 că între coborîrea punctului de congelare al unei soluţii, numită *depresiune crioscopică*, şi concentraţia soluţiei, există proporţionalitate (legea lui Blagden). Numeroase măsurători de depresiune crioscopică au fost efectuate de Rüdorff[3] şi de Coppet[4] la soluţii apoase de săruri. Lui Rüdorff i se datorează observaţia că congelarea soluţiei constă numai în cristalizarea unei părţi din solvent.

Merite deosebite în dezvoltarea crioscopiei — care are ca obiect studiul congelării soluţiilor — revin lui Raoult[5] care a îmbunătăţit metodica experimentală şi a abordat proprietăţile crioscopice ale soluţiilor

[1] Pentru date mai numeroase: B. P. Nikolski, „Handbuch des Chemikers", III, Berlin, 1959, p. 261.

[2] Ch. Blagden, *Phil. Trans.*, **78**, 277 (1788).

[3] Fr. Rüdorff, *Ann. Phys. (2)*, **114**, 63 (1861); **116**, 55(1862); **122**, 337 (1865); **145**, 599 (1872).

[4] L. C. de Coppet, *Ann. Chim. phys. (4)*, **23**, 366 (1871); **25**, 502 (1872); **26**, 98 (1872).

[5] F. M. Raoult, *Ann. Chim. phys. (5)*, **20**, 217 (1880); **28**, 133 (1883); *(6)*, **2**, 66, 93 (1884); **4**, 401 (1885); **8**, 289, 317 (1886); *Cryoscopie, coll. Scientia, Serie phys.-math.*, **13**, Paris, 1901.

substanțelor organice. El a arătat, pe numeroase exemple, că 1 mol din diferite substanțe organice, dizolvat în aceeași cantitate dintr-un dizolvant, provoacă aceeași depresiune crioscopică, independentă de natura substanței dizolvate.

Legătura dintre coborîrea tensiunii de vapori și depresiunea crioscopică a fost subliniată de Raoult dar fundamentarea sa teoretică se datorează lui van't Hoff[1]). Această legătură poate fi concretizată cu ajutorul curbelor tensiunii de vapori a solventului și soluției : fig. XLIII—2. Temperatura de congelare a solventului pur, T_0, corespunde punctului A, în care se intersectează curba tensiunii sale de vapori și a fazei sale solide. La această temperatură, solventul lichid și solid sînt în echilibru. De asemenea, temperatura de congelare T a soluției, la care ea este în echilibru cu solventul pur solid, este B, iar diferența $T_0 - T = \Delta T$ reprezintă coborîrea temperaturii de congelare — depresiunea crioscopică. Așa cum reiese din figură, segmentul AC este echivalent cu $p_0 - p$ la temperatura de congelare a solventului și cum tensiunea p_0 este constantă la această temperatură, rezultă că AC este proporțională cu coborîrea relativă a tensiunii de vapori $\frac{p_0 - p}{p_0}$.

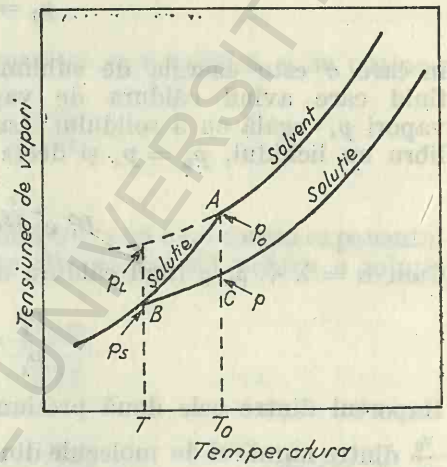


Fig. XLIII—2. — Coborîrea temperaturii de congelare a unei soluții.

Curbele tensiunilor de vapori ale soluțiilor diluate fiind aproximativ paralele în vecinătatea temperaturii de congelare, raportul $\frac{BC}{AC}$ este constant și depresiunea crioscopică ΔT_c devine proporțională cu coborîrea relativă a tensiunii de vapori și deci cu fracția molară x_2 :

$$\Delta T_c = k_c\, x_2 \qquad \text{(XLIII, 3—1)}$$

sau :

$$\Delta T_c = k_c \frac{g\, M_1}{G M_2}, \qquad \text{(XLIII, 3—2)}$$

unde *constanta crioscopică* k_c este independentă de natura substanțelor dizolvate. Celelalte mărimi au semnificarea din (XLIII, 1—8) și (XLIII, 2—2). Ca și ridicarea punctului de fierbere, depresiunea crioscopică ΔT_c este proporțională cu fracția molară x_2 a substanței dizolvate.

---

[1]) J. H. van't Hoff, *Z. phys. Chem.*, **1**, 481 (1887).

Pentru justificarea cinetică [1] a acestui rezultat să considerăm mai întîi vaporizarea lichidului pur şi a solidului corespunzător, la temperatura sa de congelare T_c. Tensiunea de vapori a lichidului este dată de ecuaţia (XXVII, 5—30):

$$p_0 = P_l^0 \, e^{-\frac{\lambda}{RT_0}}.$$

Tensiunea de vapori a solidului — tensiunea sa de sublimare p_1 — poate fi redată printr-o expresie analoagă:

$$p_1 = P_s \, e^{-\frac{\sigma}{RT}},$$

în care σ este energia de sublimare, iar P_s presiunea termică a unui fluid care avînd căldura de vaporizare σ ar prezenta o tensiune de vapori p_s egală cu a solidului. La temperatura T_0, solidul fiind în echilibru cu lichidul, $p_0 = p_s$ şi deci:

$$P_l^0 \, e^{-\frac{\lambda}{RT_0}} = P_s \, e^{-\frac{\sigma}{RT_0}}.$$

Cum $\sigma = \lambda + \rho$, ρ fiind căldura molară de fuziune a solidului, rezultă:

$$\frac{P_l^0}{P_s} = e^{-\frac{\rho}{RT_0}}.$$

Raportul dintre cele două presiuni termice poate fi egalat cu raportul $\frac{\nu_0}{\nu_s}$ dintre numărul de molecule din cele două faze care ajung, în unitatea de timp, la suprafaţa care le separă. Dacă moleculele de lichid ajungînd la această suprafaţă, o pot toate traversa, din partea solidului, o pot traversa numai $\nu_s e^{-\frac{\rho}{RT_0}}$. Pentru temperatura de congelare a solventului pur, relaţia precedentă devine:

$$\nu^0 = \nu_s \, e^{-\frac{\rho}{RT_0}}. \qquad \text{(XLIII, 3—3)}$$

Să considerăm acum faza solidă în echilibru cu soluţia în care n moli solvant au fost înlocuiţi cu substanţa dizolvată, numărul iniţial de N moli solvant devenind $N - n$. Numărul de molecule ν^0 se micşorează acum în proporţie de $\frac{N-n}{N}$, adică ia valoarea $\nu^0 \frac{N-n}{N}$. Totodată, numărul ν_s de molecule din faza solidă în echilibru cu soluţia, devine:

$$\nu_s \, e^{-\frac{\rho}{R(T_0 - \Delta T_c)}} = \nu_s \, e^{-\frac{\rho}{RT_0\left(1 - \frac{\Delta T_c}{T_0}\right)}}$$

[1] G. Jaeger, *Z. phys. Chem.*, **93**, 303 (1919).

sau, reținînd numai primii doi termeni din dezvoltarea $\frac{1}{1-\frac{\Delta T_c}{T_0}}$:

$$\nu_s\, e^{-\frac{\rho}{RT_c}\left(1+\frac{\Delta T_c}{T_0}\right)}.$$

La temperatura de congelare a soluției instituindu-se echilibru între cele două faze, rezultă:

$$\nu^0\,\frac{N-n}{N} = \nu_s\, e^{-\frac{\rho}{RT_0}\left(1+\frac{\Delta T_c}{T_0}\right)}.$$

Ținînd seamă de (XLIII, 3—3), acest rezultat se simplifică și se obține:

$$\frac{N-n}{N} = e^{-\frac{\rho\Delta T_c}{RT_0^2}}.$$

Dezvoltînd exponențiala în serie și neglijînd termenii care conțin exponentul la puteri mai mari decît unitatea (care sînt neglijabili pentru o soluție diluată), rezultă:

$$1-\frac{n}{N} = 1-\frac{\rho\,\Delta T_c}{RT_0^2}.$$

Deci:

$$\Delta T_c = \frac{RT_0^2}{\rho}\,\frac{n}{N} = \frac{RT_0^2}{\rho}\,x_2. \qquad \text{(XLIII, 3—4)}$$

Comparînd acest rezultat cu (XLIII, 3—1) se obține semnificarea fizică a constantei crioscopice:

$$k_c = \frac{RT_0^2}{\rho}. \qquad \text{(XLIII, 3—5)}$$

Dacă în locul căldurii molare de fuziune se introduce căldura de fuziune pe gram de solvent ($\rho = M_1 r$) și se înlocuiește x_2 ca în (XLIII, 3—2), se poate scrie:

$$\Delta T_c = \frac{RT_0^2}{1\,000\,r}\,\frac{1\,000\,g}{M_2 G} = K_c\, m, \qquad \text{(XLIII, 3—6)}$$

m fiind molaritatea, în moli pe 1000 g solvent, iar K_c, definită prin relația

$$K_c = \frac{RT_0^2}{1\,000\,r}, \qquad \text{(XLIII, 3—7)}$$

reprezintă *constanta crioscopică molară.*

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

În tabloul XLIII—5 sînt redate cîteva rezultate obţinute la soluţii de manită în apă. În ultima coloană este dată valoarea constantei crioscopice molare a apei. Ecuaţia (XLIII, 3—6) se verifică foarte exact.

Pentru determinarea exactă a depresiunii crioscopice, au fost elaborate metode experimentale dintre cele mei precise[1]. De o largă răspîndire se bucură metoda lui Beckmann[2], utilizată cu succes atît pentru măsurători crioscopice cît şi ebulioscopice. Graţie preciziei cu care se poate măsura coborîrea punctului de congelare, măsurătorile crioscopice oferă cea mai exactă metodă de determinare a greutăţilor moleculare ale neelectroliţilor (ecuaţia (XLIII, 3—2)).

TABLOUL XLIII—5

Depresiunile crioscopice ale soluţiilor apoase de manită

m moli la 1 000 g apă	ΔT_c	$K_c = \frac{\Delta T_c}{m}$
0,00402	0,0075	1,86
0,00842	0,0157	1,85
0,01404	0,0260	1,85
0,02829	0,0525	1,86
0,0504	0,0931	1,85
0,1197	0,2225	1,86
0,2709	0,505	1,86

Justeţea formulei (XLIII, 3—7) este ilustrată în tabloul XLIII—6. Din ultimele două coloane rezultă o bună concordanţă între constantele crioscopice molare calculate şi experimentale[3].

TABLOUL XLIII—6

Constantele crioscopice moleculare ale cîtorva solvenţi

Solventul	T_0, °K	r, cal g^{-1}	K_c	
			exper.	calc.
Apă	273,1	79,67	1,853	1,859
Anilină	267,1	20,95	5,87	6,76
Benzen	278,6	30,40	5,065	5,069
Dioxan	284,8	34,85	4,63	4,64
Acid acetic	289,8	46,7	3,9	3,57
Inden	271,3	19,9	7,28	7,35
Piridină	233,1	—	4,97	—
Tetraclorură de carbon	248,4	—	29,8	—

4. PRESIUNEA OSMOTICĂ A SOLUŢIILOR

Presiunea osmotică este mărimea fizică pe care, la sfîrşitul secolului trecut, van't Hoff a pus-o, cu mare succes, la baza teoriei soluţiilor. Faptul este datorat legăturii dintre presiunea osmotică şi celelalte mărimi care caracterizează soluţiile : tensiune de vapori, ridicarea temperaturii de fierbere, depresiune crioscopică. Prezentarea acestei legături îşi are locul firesc numai după cunoaşterea mai de aproape a presiunii osmotice şi a legilor sale, de care urmează să ne ocupăm în primul rînd.

[1] Pentru descrierea lor : K. Jellinek, op. cit., II, p. 797—827.

[2] E. Beckmann, *Z. phys. Chem.* 2, 638 (1888) ; 7, 323 (1891) ; 21, 239 (1896) ; 22, 616 (1897) ; *44*, 1692 (1903).

[3] Date mai complete : D. P. Nikolski, op. cit., p. 258.

Pentru a caracteriza calitativ fenomenul se poate utiliza aranjamentul din figura XLIII—3. Un vas în formă de clopot, care se prelungește printr-un tub de 1—1,5 m, este prevăzut la partea inferioară cu o membrană de vezică animală, legată cît mai etanș de vas. Se umple clopotul cu o soluție apoasă de zahăr (sau altă substanță) și se cufundă în apă, conținută într-un al doilea vas. După cîtva timp se constată că soluția se urcă în tubul prelungitor, ceea ce dovedește că apa pătrunde prin membrană, în soluție. Curgerea spontană a apei prin membrană, în soluție, este numită *osmoză*. Presiunea hidrostatică, datorată coloanei de lichid din tubul prelungitor, constituie *presiunea osmotică* a soluției. Membrana utilizată lasă să treacă apa — solventul — dar oprește trecerea substanțelor dizolvate. O asemenea membrană a fost numită de van't Hoff, *membrană semipermeabilă* sau perete semipermeabil.

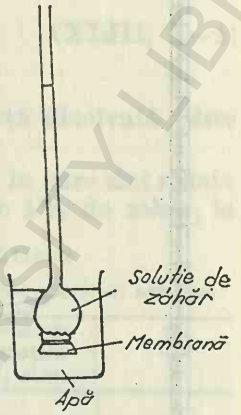


Fig. XLIII—3. Osmoza prin membrane animale.

Fenomenul de osmoză a fost înregistrat de abatele Nollet[1] încă din 1748, utilizînd o soluție apoasă de alcool în locul soluției de zahăr. Membrana, formată dintr-o vezică animală, se dovedea permeabilă pentru apă dar *impermeabilă* pentru alcoolul din soluție.

Cercetări ulterioare, efectuate de Dutrochet[2], Vierordt[3], Graham[4] au arătat că membranele formate din vezice animale nu îndeplinesc cerințele unei riguroase membrane semipermeabile: ele lasă să treacă nu numai apa, care reprezintă solventul ci, într-o oarecare măsură, și substanțele dizolvate (zahărul, alcoolul...). La îndemnul cercetărilor lui Graham, Traube[5] a reușit să descopere că ferocianura de cupru constituie o membrană semipermeabilă perfectă care nu lasă să treacă substanțele dizolvate. Pentru a asigura membranei fragile de ferocianură de cupru rezistența și stabilitatea necesară, Pfeffer[6] a imaginat formarea acesteia în pereții unui vas cilindric de porțelan poros de felul celor utilizate pentru elementele din bateriile galvanice (4—5 cm înălțime, 1,5—2,0 cm diametru și 0,1—0,2 cm grosime).

Aparatul utilizat de Pfeffer este reprezentat în figura XLIII—4 și constă din celula de porțelan *z* și manometrul *m* care în partea superioară închide un volum de aer pe mercur. Legătura dintre celulă și manometru este mijlocită prin trei inele de sticlă *t*, *v*,... Primul este prins cu

---

[1] Nollet, „Recherches sur les causes du boullonement des liquides"., Paris, 1748.

[2] P. Dutrochet, *Ann. Chim. phys.*, 35, 393 (1827); 37, 191 (1828); 40, 411 (1832); 51, 159 (1832).

[3] K. Vierordt, *Ann. Phys., (2)*, 73, 519 (1848).

[4] Th. Graham, *Phil. Trans.*, 144, 177 (1854).

[5] M. Traube, Zentrale. f. mediz. Wiss. 1864, Nr. 39; Archiv. f. Anat. u. wiss. Medizin, 1867, 87, 129.

[6] W.F.P. Pfeffer, „Osmotische Untersuchungen", Leipzig, 1877.

ceară roşie de v, iar acesta de celula z; r este un inel de sticlă care poate fi deplasat peste v şi z şi umplut în interior cu chit. Tubul t este prevăzut cu un tub lateral, în care este prins manometrul, printr-un dop de cauciuc. Tubul de sticlă g, prins într-un al doilea dop de cauciuc, se închide după umplerea aparatului cu soluţie.

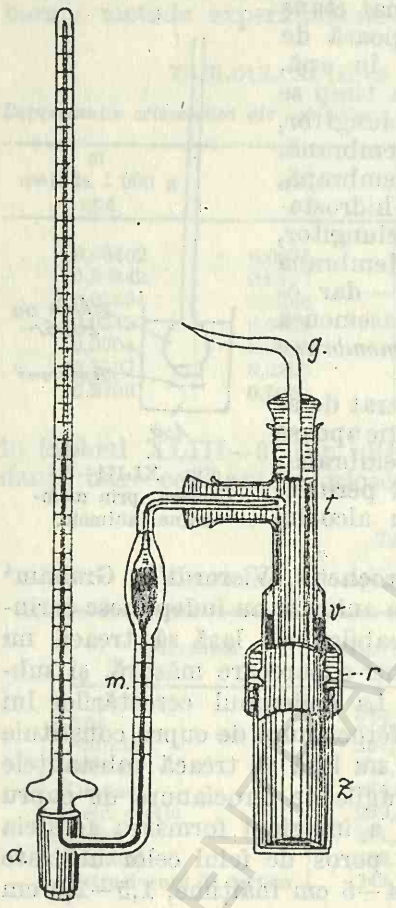


Fig. XLIII—4. — Osmometrul lui Pfeffer.

Pentru formarea membranei semipermeabile se umple celula z cu $[Fe(CN)_6]K_4$ şi se scufundă aparatul într-o soluţie de $CuSO_4$. Difuzînd prin peretele celulei, cele două soluţii se întîlnesc în interiorul acesteia unde are loc reacţia:

$$[Fe(CN)_6] \cdot K_4 + 2Cu\,SO_4 =$$

$$= [Fe(CN)_6]Cu_2 + 2SO_4K_2$$

cu formarea membranei de ferocianură de cupru în interiorul pereţilor celulei. După o zi, două, pregătirea celulei este terminată. După debarasare de ferocianură de potasiu şi spălare se ataşează manometrul cu mercur, se umple complet aparatul cu soluţia de studiat şi se cufundă în întregime într-un vas cu apă. Prin peretele semipermeabil al celulei apa pătrunde în aparat şi dă naştere unei suprapresiuni care se citeşte la manometru. Suprapresiunea astfel produsă reprezintă presiunea osmotică a soluţiei.

Pfeffer a efectuat măsurători de presiune osmotică la soluţii apoase de zahăr, dextroză, gumă arabică, azotat de potasiu... Rezultatele obţinute la soluţiile de zahăr au fost luate de van't Hoff ca bază la edificarea teoriei soluţiilor. Dată fiind deosebita lor însemnătate istorică le reproducem în următoarele două tablouri. În ultima coloană a tabloului XLIII—7 este dat raportul dintre presiunea osmotică Π, măsurată şi concentraţia soluţiei,

TABLOUL XLIII—7

Presiunea osmotică a soluţiilor de zahăr. $T = 14°C$

Concentraţia în grame la 100 g soluţie	Concentraţia $[c]$ în g la litru soluţie	T, °C	Presiunea osmotică Π, atm	$\frac{\Pi}{[c]}$
1	10,03	15,9	0,686	0,068
2	20,14	14,0	1,34	0,067
2,74	27,67	„	2,00	0,072
4	40,60	„	2,75	0,068
6	61,38	„	4,04	0,066

exprimată în grame pe litru de soluție. Din aceste date rezultă că presiunea osmotică este direct proporțională cu concentrația soluției. Presiunea osmotică a soluțiilor diluate urmează deci legea lui Boyle-Mariotte, ca și presiunea gazelor diluate (perfecte). În adevăr:

$$\frac{\Pi}{[c]} = \text{const}; \quad \Pi V = \text{const.}, \qquad \text{(XLIII, 4—1)}$$

V fiind volumul de soluție care conține 1 mol substanță dizolvată. Este prima lege privind presiunea osmotică.

Efectul temperaturii reiese din tabloul XLIII—8 în care sînt redate presiunile osmotice obținute de Pfeffer pentru o soluție 1% de zahăr, la mai multe temperaturi. Presiunea osmotică crește cu temperatura, iar din ultima coloană reiese că ea crește direct proporțional cu temperatura absolută ca și presiunea gazelor diluate:

$$\frac{\Pi}{T} = \text{const. sau } \Pi = \text{const.} \times T. \qquad \text{(XLIII, 4—2)}$$

TABLOUL XLIII—8

Influența temperaturii asupra presiunii osmotice

T, °C	T, °K	Presiunea osmotică Π, atm	$\frac{\Pi}{T}$
6,8	280	0,665	0,00237
13,7	286,9	0,691	0,00241
22,0	295,2	0,721	0,00244
32,0	305,2	0,716	0,00234
36,0	309,2	0,746	0,00247

Este a doua lege a presiunii osmotice, echivalentă cu legea lui Gay-Lussac.

Combinînd cele două legi, rezultă ecuația lui van't Hoff:

$$\Pi V = RT \quad \text{sau} \quad \Pi = RTc, \qquad \text{(XLIII, 4—3)}$$

R fiind o constantă, iar c concentrația, exprimată în mol $\cdot l^{-1}$. Van't Hoff a arătat că, pentru o soluție care conține 1 mol substanță dizolvată pe litrul de soluție, constanta R are aceeași valoare ca și constanta gazelor perfecte. Această concluzie reiese din datele consemnate în tabloul XLIII—9 care se referă la soluții apoase cu un conținut de 1% zahăr (10,03 g/l de soluție), ceea ce corespunde la o concentrație de 0,0293 mol $\cdot l^{-1}$. Constanta R rezultă din formula:

$$R = \frac{\Pi}{Tc} = \frac{\Pi}{0{,}0293T} = 31{,}43\frac{\Pi}{T} \ \text{l} \cdot \text{atm}.$$

Valoarea medie a constantei R concordă satisfăcător cu constanta gazelor perfecte care este egală cu 0,08207 l·atm.

Din datele de mai înainte rezultă că presiunea osmotică a unei soluții este egală cu presiunea pe care ar exercita-o substanța dizolvată dacă ar fi adusă sub formă gazoasă și i-ar reveni întregul volum al soluției și temperatura acesteia. Această concluzie nu este valabilă numai pentru soluții

de zahăr ci şi pentru soluţiile altor substanţe, aşa cum reiese din tabloul XLIII—10. Datele din ultima coloană au fost obţinute aplicînd ecuaţia (XLIII, 4—3) şi luînd pentru R valoarea constantei gazelor perfecte: 0,08207 l·atm. Presiunile osmotice astfel calculate concordă, în limita erorilor experimentale, cu cele experimentale.

TABLOUL XLIII—9

Constanta R din ecuaţia (XLIII, 4—3).
$c = 0{,}0293$ mol·l^{-1}

T, °C	T, °K	atm	R, l·atm
6,8	280	0,665	0,08106
13,7	286,9	0,691	0,08220
22,0	295,2	0,721	0,08336
32,0	305,2	0,716	0,08044
36,0	309,2	0,746	0,08234
		Media	0,08190

După apariţia rezultatelor obţinute de Pfeffer s-au realizat progrese importante în măsurarea presiunii osmotice. Morse şi colab. [1], Frazer şi colab.[2], E. of Berkeley şi Hartley [3] au elaborat metode experimentale precise cu ajutorul cărora au putut extinde măsurătorile la soluţii concentrate ale căror presiuni osmotice se ridică la zeci de atmosfere. Rezultatele numeroaselor determinări efectuate după aceste metode au confirmat, pentru soluţiile diluate, vala-

TABLOUL XLIII—10

Presiunea osmotică a soluţiilor apoase ale citorva substanţe

Substanţa	M Ponderea mol.	Conc. g·l^{-1}	Conc. mol·l^{-1}	T, °C	Presiunea II, atm	
					exper.	calc.
Zahăr	342,1	10,03	0,0293	14	0,686	0,691
Rezorcină	110,1	1,07	0,009718	11	0,207	0,226
Amigdalină	457,2	10	0,02187	0	0,474	0,490
Antipirină	188,1	10	0,05319	0	1,18	1,192

bilitatea ecuaţiei (XLIII, 4—3). Cîteva rezultate sînt transcrise în tabloul XLIII—11. Pînă la concentraţii care nu depăşesc 0,2 mol^{-1}, concordanţa dintre valorile experimentale şi calculate este excelentă; la concentraţii superioare, apar diferenţe între cele două serii de valori şi cu atît mai mari, cu cît soluţiile sînt mai concentrate.

Privitor la mecanismul cinetic şi originea presiunii osmotice, s-au cristalizat două teorii principale[4]: teoria bombardamentului moleculelor substanţei dizolvate şi teoria presiunii termice a solventului. Teoria bombardamentului moleculelor se bazează pe identitatea dintre legile gazelor

---

[1] M. N. Morse şi colab., *Amer. Chem. J.*, 26, 80 (1901); 28, 1 (1902); 23, 173 (1903); 32, 93 (1904); 34, 1 (1905); 36, 1 (1906); 37, 324, 425, 588 (1907); 38, 175 (1907); 39, 667 (1908); 40, 1, 194, 266, 325 (1908); 41, 1, 92, 257 (1909); 45, 91, 237, 283, 517, 554 (1911); 48, 29 (1912).

[2] J. C. Frazer şi colab., *J. Am. Chem. Soc.*, 38, 1912, 1907 (1916); 43, 2497, 2501 (1921); 45, 1710 (1923).

[3] E. of Berkeley, J. G. Hartley, *Phil. Trans.* A. 206, 481 (1906); 209, 177 (1909); *Phil. Mag.* (6), 16, 247, 396 (1908); *Proc. Roy. Soc.*, 82, 271 (1909).

[4] Pentru alte teorii: K. Jellinek, op. cit., II, p. 674—693.

TABLOUL XLIII—11

Presiunile osmotice ale cîtorva soluții de zahăr. $T = 0$ °C

c mol · l^{-1} soluție	Presiunea II, atm		c mol · l^{-1}	Presiunea II, atm	
	exper. după E. of Berkeley și Hartley	calc. (XLIII, 4—3)		exper. după Morse	calc. (XLIII, 4—3)
0,02922	0,65	0,655	0,0980	2,46	2,20
0,05843	1,27	1,310	0,1923	4,72	4,31
0,0970	2,23	2,18	0,2825	7,09	6,33
0,1315	2,91	2,95	0,8701	9,44	8,30
0,2739	6,23	6,14	0,4530	11,90	10,2
0,4406	11,8	9,88	0,5334	14,38	12,0
0,5328	14,21	11,95	0,6108	16,89	13,7
0,7540	21,87	16,91	0,6855	19,48	15,4
0,8183	24,55	18,31	0,7573	22,12	17,0
0,8766	26,8	19,7	0,8273	24,83	18,6

perfecte și legile presiunii osmotice, formulate mai sus și pe principiul că fenomenele care ascultă de legi identice trebuia să se desfășoare prin mecanisme moleculare identice. Remarcabila similitudine dintre comportarea gazelor și comportarea osmotică a soluțiilor a condus pe van't Hoff la ideea că presiunea gazelor și presiunea osmotică au aceeași origine fundamentală. „În primul caz — scria el — presiunea este datorată ciocnirilor moleculelor gazului de pereții vasului care-l conține, în ultimul caz, ciocnirilor moleculelor substanței dizolvate de membrana semipermeabilă". Pentru concretizarea mecanismului de producere în acest fel a presiunii osmotice să ne imaginăm un vas cilindric care conține soluția și solventul, separate printr-un piston semipermeabil, etanș și mobil fără frecare în interiorul cilindrului (fig. XLIII—5). Moleculele substanței dizolvate bombardează pistonul pe fața sa inferioară dar nu-l pot străbate. Ca urmare, pistonul se deplasează în sus prin solvent ale cărui molecule trec prin piston, în soluție. Pentru completarea teoriei se admite că presiunea exercitată de moleculele substanței dizolvate este egală cu presiunea produsă de un număr egal de molecule de gaz, ca și cînd moleculele substanței dizolvate s-ar mișca liber în masa soluției.

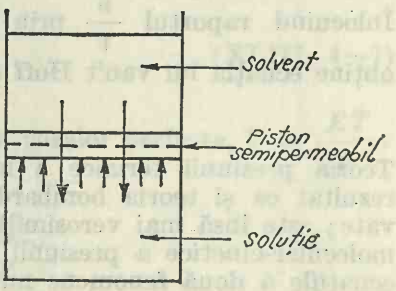


Fig. XLIII — 5. — Producerea presiunii osmotice după van't Hoff.

Teoria lui van't Hoff privitoare la producerea presiunii osmotice prin bombardamentul molecular al substanței dizolvate s-a bucurat la început de o primire largă. Cu timpul însă s-au formulat împotriva acestei teorii obiecțiuni serioase. Astfel, presiunea osmotică datorată impactului moleculelor substanței dizolvate nu poate fi egală cu presiunea unui număr egal de molecule gazoase deoarece spațiul liber din soluție este abia o mică fracțiune din volumul total al acesteia și neglijarea volumului ocupat de moleculele solventului nu se poate justifica. Van't Hoff presupunea că ciocnirile

moleculelor solventului de membrana semipermeabilă fiind opuse şi în număr egal, se compensează. În realitate au loc mai multe ciocniri pe unitatea de suprafaţă în solvent decît în soluţie şi impactul pe cele două feţe ale membranei este diferit. De aceea, apare cu mult mai logic să se atribuie presiunea osmotică diferenţei dintre presiunea de bombardament a moleculelor solventului pur şi a moleculelor sale din soluţie, decît bombardamentului moleculelor substanţei dizolvate[1]. Această concepţie stă la baza celei de-a doua teorii a presiunii osmotice pe care o schiţăm în cele ce urmează.

Dacă P^0 este presiunea termică a moleculelor din solventul pur, iar P a moleculelor din soluţie, presiunea osmotică este egală, evident, cu diferenţa lor:

$$\Pi = P^0 - P. \qquad \text{(XLIII, 4—4)}$$

Fiecare din presiunile termice este proporţională cu concentraţia moleculară a solventului şi într-o primă aproximaţie se poate scrie:

$$P^0 = \frac{NRT}{V}, \quad P = \frac{(N-n)\,RT}{V}, \qquad \text{(XLII, 4—5)}$$

N şi n fiind numărul de moli din solventul pur şi din substanţa dizolvată, în acelaşi volum, V. S-a presupus că în soluţie, n moli solvent s-au înlocuit prin n moli substanţă dizolvată. Din ultimele relaţii rezultă:

$$\Pi = P^0 - P = \frac{n\,RT}{V}. \qquad \text{(XLIII, 4—6)}$$

Înlocuind raportul $\frac{n}{V}$ prin concentraţia volumetrică c a soluţiei, se obţine ecuaţia lui van't Hoff (XLIII, 4—3):

$$\Pi = RTc. \qquad \text{(XLIII, 4—6')}$$

Teoria presiunii termice a moleculelor solventului conduce la acelaşi rezultat ca şi teoria bombardamentului moleculelor substanţelor dizolvate; este însă mai verosimilă decît aceasta din urmă. Evoluţia teoriei molecular-cinetice a presiunii osmotice dovedeşte că asemănarea dintre ecuaţiile a două fenomene nu justifică preconizarea aceluiaşi mecanism molecular pentru producerea lor.

În încheiere să considerăm şi legătura dintre presiunea osmotică a unei soluţii şi alte mărimi osmotice: coborîrea tensiunii de vapori,... În acest scop ne vom folosi de figura XLIII—6. Soluţia se află într-un vas cilindric, închis la partea inferioară printr-o membrană semipermeabilă *1,1* care lasă să treacă numai solventul. Vasul cilindric este prevăzut cu un piston *2,2*, permeabil numai la vaporii solventului. Deasupra solventului se află nu numai vaporii acestuia ci şi un gaz inert, insolubil în solvent.

---

[1] Geza Schay, *Z. phys. Chem.*, **106**, 378 (1923).

Cilindrul este înconjurat de solvent și de vaporii săi, așa cum se vede din figură. Pentru ca sistemul să se afle în echilibru, pe soluție trebuie să se exercite, cu ajutorul gazului inert, o presiune P, egală cu presiunea

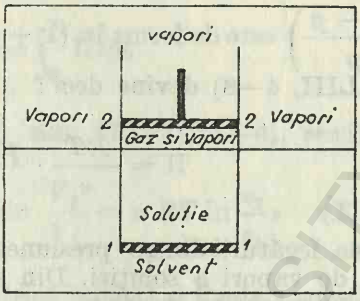


Fig. XLIII—6. — Pentru stabilirea legăturii dintre diferite mărimi osmotice.

osmotică Π. Prin acțiunea presiunii P asupra soluției trebuie să se ridice și tensiunea de vapori a acesteia, pentru a deveni egală cu tensiunea de vapori a solventului pur. Altfel, s-ar produce o circulație a vaporilor de la solvent la soluție sau invers. Potrivit ecuației (XXVIII, 5—8), se poate scrie:

$$\frac{dp}{d\Pi} = \frac{v}{V},$$

adică, creșterea tensiunii de vapori la o creștere a presiunii externe P (egală cu Π) cu o unitate este egală cu raportul dintre volumul lichidului v, măsurat la presiunea P, și volumul vaporilor V, măsurat la tensiunea p^0. Deci, scăderea tensiunii de vapori dp^0 la creșterea presiunii osmotice cu o unitate ia valoarea:

$$\frac{dp}{d\Pi} = -\frac{v}{V}. \qquad \text{(XLIII, 4—7)}$$

Admițînd pentru vapori valabilitatea legii gazelor perfecte, $V = \frac{RT}{p}$, deci:

$$d\Pi = -\frac{RT}{v}\,\frac{dp}{p}.$$

Integrînd ecuația de la 0 la Π și de la p la p_0, se obține expresia căutată:

$$\Pi = \frac{RT}{v} \ln \frac{p_0}{p}. \qquad \text{(XLIII, 4—8)}$$

Pentru soluții diluate, $\ln p_0/p$ poate fi înlocuit prin mărimi ehivalente:

$$\ln \frac{p_0}{p} = \ln\left(1 + \frac{p_0}{p} - 1\right) = \ln\left(1 + \frac{p_0 - p}{p}\right) = \ln\left(1 + \frac{p_0 - p}{p_0}\right).$$

În ultimul termen, tensiunea p de la numitor a fost înlocuită prin tensiunea p_0 a solventului deoarece soluţia fiind diluată, între cele două mărimi nu există diferenţă sensibilă. Raportul $\frac{p_0 - p}{p_0}$ avînd valoare mică, $\ln\left(1 + \frac{p_0 - p}{p}\right)$ este de forma $\ln(1 + x)$ care, cînd $x \to 0$, ia valoarea x. Formula (XLIII, 4—8) devine deci:

$$\Pi = \frac{RT}{v} \cdot \frac{p_0 - p}{p_0}. \qquad \text{(XLIII, 4—9)}$$

Este expresia legăturii dintre presiunea osmotică şi coborîrea relativă a tensiunii de vapori a soluţiei. Din acest rezultat şi (XLIII, 2—1) — (XLIII, 2—5) se obţine imediat:

$$\Pi = \frac{\lambda T}{v T_0^2} \Delta T_e. \qquad \text{(XLIII, 4—10)}$$

Este legătura dintre presiunea osmotică a soluţiei şi ridicarea punctului său de fierbere. O relaţie asemănătoare se obţine pentru legătura dintre presiunea osmotică şi depresiunea crioscopică a soluţiei. Ecuaţiile (XLIII, 4—9) şi (XLIII, 4—10) stau la baza evaluării presiunii osmotice, greu accesibilă măsurătorilor directe, din date relativ mai uşor de determinat experimental.

Ca aplicaţie a noţiunii de presiune osmotică să evaluăm lucrul de diluare a unei soluţii diluate. Pentru a efectua diluarea izoterm şi reversibil, vom utiliza aparatul din figura XLIII—7, imaginat de van't Hoff. El constă dintr-un cilindru în care se poate deplasa, fără frecare, un piston inponderabil, format dintr-o membrană semipermeabilă. Sub piston se află o soluţie diluată, deasupra sa, solvent pur. Să presupunem că întregul aparat este aşezat într-un termostat, de mare capacitate, care îi menţine temperatura constantă. Presiunea osmotică Π exercitată de substanţa dizolvată asupra pistonului este echilibrată iniţial prin presiunea P aplicată din exterior asupra acestuia. În asemenea condiţii, sistemul fiind în echilibru, cantităţi egale de solvent intră şi ies din soluţie prin membrana semipermeabilă.

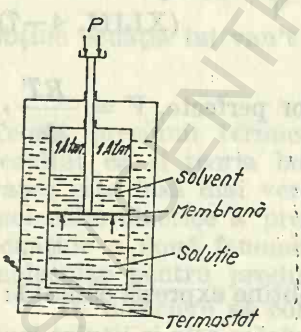


Fig. XLIII — 7. — Diluarea izotermă şi reversibilă a unei soluţii.

Micşorînd însă presiunea exterioară P, aplicată asupra pistonului, acesta se deplasează în sus. Fie dx deplasarea elementară corespunzătoare. Dacă q este suprafaţa circulară a pistonului, lucrul elementar legat de această deplasare are valoarea:

$$\Pi q\, dx = \Pi dv,$$

produsul $q\,dx$ fiind egal cu variația elementară de volum dv. În urma acestei transformări dn moli solvent pătrund în soluție. Lăsînd pistonul să se deplaseze în sus așa ca volumul soluției să treacă reversibil de la V_1 la V_2, sistemul furnizează lucrul A dat de integrala:

$$A = \int_{V_1}^{V_2} \Pi \, dv.$$

Ținînd seamă de (XLIII, 4—3) sau (XLIII, 4—6), rezultă succesiv:

$$A = n\,RT \int_{V_1}^{V_2} d \ln v = n\,RT \ln \frac{V_2}{V_1} = n\,RT \ln \frac{c_1}{c_2}, \qquad \text{(XLIII, 4—11)}$$

c_1 și c_2 fiind concentrația volumetrică inițială și finală a soluției. Deoarece $c_1 > c_2$, lucrul de diluare este pozitiv: prin diluare sistemul furnizează energie.

Aceeași expresie se obține pentru lucrul de concentrare a unei soluții diluate dar, în acest caz, $c_1 < c_2$ și sistemul absoarbe energie în operația de concentrare.

Căldura de diluare E a soluției este dată de ecuația Gibbs-Helmholtz:

$$E = A - T\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V.$$

Din ecuația (XLIII, 4—11) se obține:

$$E = 0. \qquad \text{(XLIII, 4—12)}$$

Căldura de diluare a unei soluții diluate este nulă. Acest rezultat concordă perfect cu datele experimentale.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Capitolul XLIV

SOLUȚII CONCENTRATE DE NEELECTROLIȚI

Dizolvînd cantități variabile de solide în lichide se pot obține soluții de diferite concentrații. La o temperatură determinată, concentrația unei soluții nu poate depăși o valoare maximă numită *concentrație de saturație*. Soluția ajunsă la concentrația maximă este numită *saturată* în substanța dizolvată pe care o conține. Concentrația maximă a substanței dizolvate constituie *solubilitatea sa* în solventul utilizat. Ea poate fi exprimată ca oricare concentrație, în grame la 100 g solvent, în moli pe litru de soluție...

Solubilitatea unei substanțe depinde de natura sa, de natura solventului și de temperatură. Astfel, halogenurile de argint prezintă o solubilitate foarte redusă în solvenții curenți; halogenurile alcaline, dimpotrivă, dovedesc o mare solubilitate în apă dar o solubilitate limitată sau nulă în alți solvenți ca alcooli, benzen... Vom începe acest capitol cu studiul factorilor care determină echilibrul dintre fazele solide și lichide, exceptînd însă electroliții.

1. SOLUBILITATEA NEELECTROLIȚILOR

În absența reacțiilor chimice, dizolvarea unei substanțe solide într-un lichid este însoțită de absorbție de căldură. Căldura absorbită este utilizată pentru a învinge energia de rețea, a desface și îndepărta elementele constructive (moleculele) din rețeaua cristalină. Variația energiei potențiale de separare a moleculelor solventului și de apropiere a lor de moleculele substanței dizolvate precum și variația energiilor lor cinetice, au valori reduse comparativ cu energia de rețea. De aceea, căldura de dizolvare a unei substanțe organice cristalizate ar urma să fie independentă de natura solventului și egală cu căldura sa de fuziune. Această cerință este îndeplinită satisfăcător de căldura de dizolvare a celor 5 substanțe din tabloul XLIV—1. Există însă numeroase alte substanțe a căror căldură

TABLOUL XLIV —1

Căldurile de dizolvare în $cal \cdot g^{-1}$ ale cîtorva substanțe

Substanța	Benzen	Eter	Alcool	CS_2	Acetonă	Alcool amilic	Căldura medie de dizolvare	Căldura de fuziune
Naftalină	34,5	37,9	36,5	39,1	34,1	—	35,9	35,7
Difenil	28,3	—	27,6	—	29,0	—	28,3	28,5
Difenilamină	24,0	20,7	—	21,2	19,1	21,0	21,2	21,3
Azobenzen	27,8	27,1	28,8	27,3	30,3	27,1	28,1	29,2
Nitronaftalină	31,1	33,4	—	31,3	(40,3 ?)	25,9	28,3	25,3

de dizolvare nu urmează această regularitate. De observat că cele 5 substanțe menționate în tablou, au temperaturi de fuziune apropiate.

Naftalina : 80,4 °C ; difenilul : 70,5 °C ; difenilamina ; 53,0 °C ; azobenzenul : 68,0°C ; nitronaftalina : 61,5 — 79 °C.

Alte idei despre fenomenul de dizolvare sugerează compararea solubilității izomerilor. Astfel, solubilitatea fenantrenului în benzen (20,7 % moli) este de 25 ori mai mare decît a antracenului (0,81 % moli) care îi este izomer și chimic asemănător. Fenomenul nu este lipsit de legătură cu faptul că între temperaturile de fuziune ale celor doi izomeri există diferențe considerabile : Temperatura de fuziune a fenantrenului, 100 °C, iar a antracenului 217°C. Diferența de solubilitate depinde nu numai de activitatea substanței dizolvate (care oglindește interacțiile dintre moleculele solventului și substanței dizolvate) ci și de starea standard la care este raportat coeficientul de activitate precum și de activitatea solidului.

Pentru a învedera influența acestora, să considerăm o soluție saturată în echilibru cu solidul pur de la care provine substanța dizolvată. Condiția de echilibru este :

$$\begin{aligned} a_2 \text{ solid pur} &= a_2 \text{ soluție}, \\ a_2 \text{ solid pur} &= \gamma_2 x_2, \end{aligned} \qquad \text{(XLIV, 1—1)}$$

x_2 fiind solubilitatea substanței dizolvate (exprimată prin fracția molară), iar γ_2 coeficientul de activitate din faza lichidă. Din (XLIV, 1—1) rezultă, imediat expresia solubilității :

$$x_2 = \frac{a_2 \text{ solid pur}}{\gamma_2}. \qquad \text{(XLIV, 1—2)}$$

Ca stare de referință este avantajos să se aleagă activitatea lichidului pur subrăcit la temperatura soluției și la o presiune dată. Este o stare standard ipotetică dar ale cărei proprietăți pot fi exact calculate dacă temperatura soluției nu diferă prea mult de triplul punct al substanței dizolvate.

În cazul simplu cînd tensiunea de vapori a solidului pur și a lichidului subrăcit corespunzător nu au valori prea mari, activitatea solidului pur poate fi înlocuită prin raportul tensiunilor de vapori p_2 solid pur/p_2 lichid subrăcit. Dacă proprietățile solventului și substanței dizolvate (ca lichid subrăcit) nu sînt prea diferite, se poate accepta $\gamma_2 = 1$ și ecuația (XLIV, 1—2) devine :

$$x_2 = \frac{p_2 \text{ solid pur}}{p_2 \text{ lichid subrăcit}}. \qquad \text{(XLIV, 1—3)}$$

Solubilitatea x_2, definită prin ecuația (XLIV, 1—3), este numită *solubilitate ideală*. Legătura dintre mărimile care figurează în această ecuație reiese din figura XLIV—1. Pentru o substanță dizolvată solidă, temperatura soluției este sub punctul triplu, așa cum se vede în figură. Tensiunea de vapori $p_{\text{solid pur}}$ la temperatura soluției T se poate obține din curba tensiunilor de vapori a solidului. Tensiunea de vapori a lichidului subrăcit se poate afla extrapolînd curba tensiunii de vapori, de la punctul triplu la temperatura soluției T.

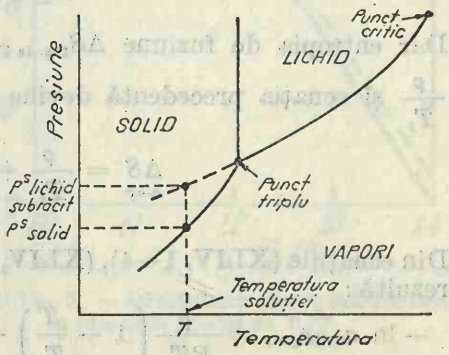


Fig. XLIV—1. — Tensiunea de vapori a lichidului subrăcit (extrapolare).

Evaluarea exactă a solubilităţii x_2 din ecuaţia (XLIV, 1—2) implică determinarea activităţii a_2 a solidului pur în funcţie de temperatură. În acest scop vom utiliza ciclul de transformări reprezentat în figura XLIV—2.

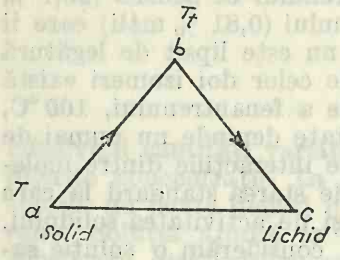


Fig. XLIV—2.— Ciclul de transformări pentru determinarea activităţii solidului.

Variaţia potenţialului termodinamic $\underset{a\to c}{\Delta G}$, pentru componenta 2, la trecerea de la a la c este:

$$\underset{a\to c}{\Delta G} = -RT \ln a \quad \text{(XLIV, 1—4)}$$
$$\text{solid pur}$$

Dar, prin definiţie:

$$\underset{a\to c}{\Delta G} = \underset{a\to c}{\Delta H} - T\underset{a\to c}{\Delta S} \quad \text{(XLIV, 1—5)}$$

Pentru variaţia de entalpie de la a la c, putem scrie:

$$\underset{a\to c}{\Delta H} = \underset{a\to b}{\Delta H} + \underset{b\to c}{\Delta H} \quad \text{(XLIV, 1—6)}$$

Dacă ρ este căldura latentă de fuziune, iar C_P capacitatea calorifică la presiune constantă, ecuaţia precedentă poate fi scrisă sub forma:

$$\underset{a\to c}{\Delta H} = \rho_{T_t} + \int_{T_t}^{T} \Delta C_P \, dT, \quad \text{(XLIV, 1—7)}$$

unde $\Delta C_P = C_{P\,\text{lichid}} - C_{P\,\text{solid}}$, iar T_t este punctul triplu. La fel se poate scrie pentru entropie:

$$\underset{a\to c}{\Delta S} = \underset{a\to b}{\Delta S} + \underset{b\to c}{\Delta S} \quad \text{(XLIV, 1—8)}$$

sau:

$$\underset{a\to c}{\Delta S} = \Delta S_{\text{fuz. la } T_t} + \int_{T_t}^{T} \frac{\Delta C_P}{T} \, dT. \quad \text{(XLIV, 1—9)}$$

Dar entropia de fuziune $\Delta S_{\text{fuz. la } T_t}$ la temperatura T_t este egală cu $\frac{\rho}{T_t}$ şi ecuaţia precedentă devine:

$$\underset{a\to c}{\Delta S} = \frac{\rho}{T_t} + \int_{T_t}^{T} \frac{\Delta C_P}{T} \, dT. \quad \text{(XLIV, 1—10)}$$

Din ecuaţiile (XLIV, 1—4), (XLIV, 1—5), (XLIV, 1—7) şi (XLIV, 1—10), rezultă:

$$-\ln a_{\text{solid pur}} = \frac{\rho}{RT}\left(1 - \frac{T}{T_t}\right) - \frac{\Delta C_P}{R}\,\frac{T_t - T}{T} + \frac{\Delta C_P}{R} \ln \frac{T_t}{T}. \quad \text{(XLIV, 1—11)}$$

BCUAIȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Ecuația obținută exprimă activitatea solidului la temperatura soluției cu ajutorul unor mărimi accesibile experienței. Valoarea primului termen din dreapta egalității predomină față de valorile următorilor doi termeni care avînd semne contrarii se compensează, mai ales cînd T nu diferă mult de T_t. De aceea, în multe cazuri este suficient să se ia în considerare termenul în ρ, iar termenii în ΔC_P se neglijează. O altă simplificare rezultă din faptul că între punctul triplu T_t și temperatura normală de topire, diferența este mică, ceea ce justifică substituirea temperaturii T_t prin temperatura de fuziune și utilizarea căldurii de fuziune ρ de la această temperatură,

Pentru o soluție ideală $\gamma_2 = 1$ și ecuația precedentă devine :

$$\ln \frac{1}{x_2} = \frac{\rho}{RT}\left(1 - \frac{T}{T_t}\right) - \frac{\Delta C_P}{R}\,\frac{T_t - T}{T} + \frac{\Delta C_P}{R}\ln\frac{T_t}{T}. \qquad \text{(XLIV, 1—12)}$$

Această ecuație permite evaluarea solubilităților solidelor în lichide cînd proprietățile substanțelor dizolvate și solvenților nu sînt prea diferite. Astfel, cu ajutorul acestei ecuații se calculează, pentru fenantren și antracen, respectiv solubilitățile 22,1 și 1,07 mol % în benzen, iar experimental se obține 20,7 și 0,81 mol%, în bun acord cu valorile calculate.

Din ecuația (XLIV, 1—12) se desprind cîteva concluzii privitoare la solubilitatea substanțelor solide cu formare de soluții ideale :

— pentru un solid și un solvent dat, solubilitatea crește cu ridicarea temperaturii,

— dacă două solide au entalpii de fuziune apropiate, solidul cu temperatură de fuziune cea mai coborîtă are, la o temperatură determinată, solubilitatea cea mai mare.

Riguros, aceste concluzii sînt valabile pentru soluțiile ideale dar se pot aplica și la soluții care nu se îndepărtează prea mult de comportarea ideală. Așa se prezintă soluțiile în benzen a nouă hidrocarburi aromatice, studiate de Mc Laughlin și Zainal [1] a căror solubilitate în funcție de raportul $\frac{T_f}{T}$ (T_f temperatura de fuziune) este redată în figura XLIV—3. Identificînd triplul

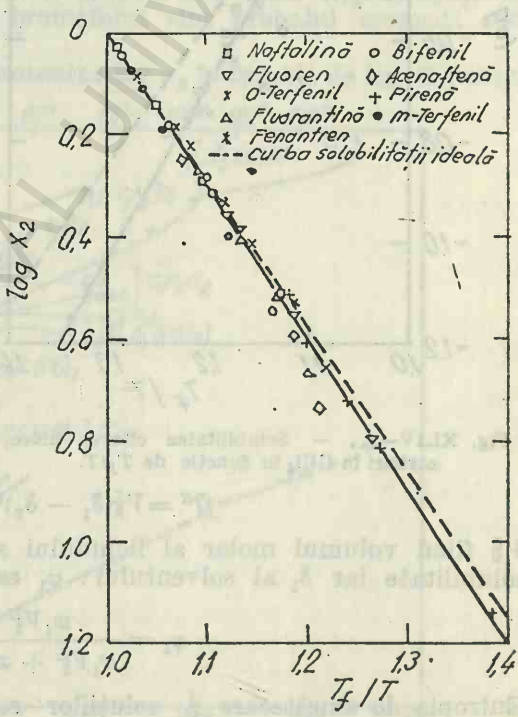


Fig. XLIV—3. — Solubilitatea cîtorva hidrocarburi în benzen în funcție de T_f/T.

[1] E. McLaughlin, H. A. Zainal, *J. Chem. Soc.*, 1956 (Martie), 863.

punct T_t cu temperatura de fuziune T_f şi neglijînd termenii în ΔC_p (intervalul de temperatură dintre T_f şi T fiind redus), ecuaţia (XLIV, 1—12) ia forma simplă:

$$\ln x_2 = -\frac{\Delta S_f}{R}\left(\frac{T_f}{T} - 1\right), \qquad \text{(XLIV, 1—13)}$$

în care ΔS_f reprezintă entropia de fuziune $\frac{\rho}{T_f}$. Ecuaţia redă satisfăcător datele experimentale: sistemele considerate sînt aproape ideale.

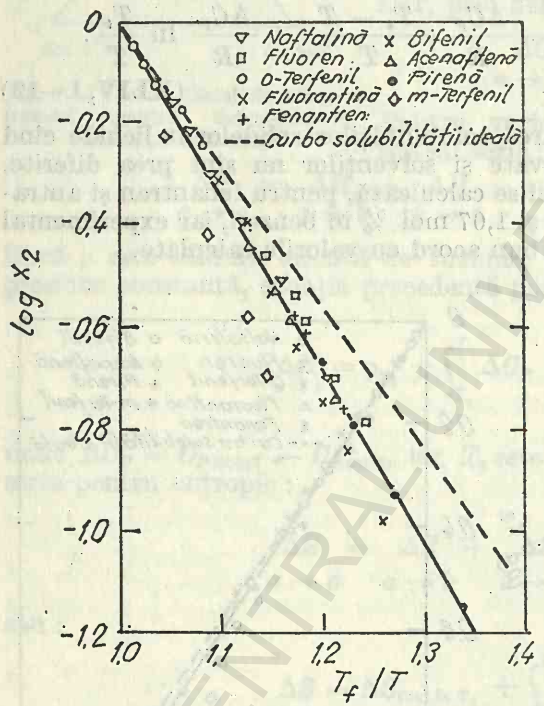


Fig. XLIV—4. — Solubilitatea cîtorva hidrocarburi în CCl_4 în funcţie de T_f/T.

Solubilitatea aceloraşi hidrocarburi dar în tetraclorură de carbon, determinată de asemenea de Mc Laughlin şi Zainal, este redată în figura XLIV—4. Compararea datelor din cele două figuri ne arată că, la aceeaşi temperatură, solubilităţile în tetraclorură de carbon sînt mai coborîte decît în benzen. Deci coeficientul de activitate al substanţelor dizolvate este mai mare în tetraclorură de carbon decît în benzen. Pentru evaluarea mai exactă a solubilităţii, cunoaşterea coeficienţilor de activitate este necesară. Nu există însă o metodă generală pentru a calcula coeficienţii de activitate ai substanţelor dizolvate. În cazul solvenţilor nepolari şi soluţiilor regulare se poate face apel la teoria lui Hildebrand-Scatchard. Pentru substanţa dizolvată, ecuaţia (XXXVII, 3—21) ia forma:

$$\tilde{H}^E = V_2^L(\delta_1 - \delta_2)^2\varphi_1^2, \qquad \text{(XLIV, 1—14)}$$

V_2^L fiind volumul molar al lichidului subrăcit, δ_2 parametrul său de solubilitate iar δ_1 al solventului: φ_1 este fracţia molară volumetrică:

$$\varphi_1 = \frac{x_1 V_1^L}{x_1 V_1^L + x_2 V_2^L}.$$

Entropia de amestecare a soluţiilor regulare fiind nulă, $\tilde{H}^E = \tilde{G}^E = RT \ln \gamma_2$ şi se obţine:

$$\ln \gamma_2 = \frac{V_2^L(\delta_1 - \delta_2)^2}{RT}\varphi_1^2. \qquad \text{(XLIV, 1—15)}$$

Pentru verificarea acestei ecuații dispunem de numeroase date experimentale privind solubilitatea iodului în diferiți solvenți[1]. În tabloul XLIV—2 sînt dați parametrii de dizolvare ai iodului δ_2, deduși

TABLOUL XLIV—2

Parametrii de dizolvare ai iodului în diferiți solvenți. $V_2^L = 59{,}0\ cm^3$.

Solventul	δ_1	δ_2	Solventul	δ_1	δ_2
CS_2	10,0	14,1	$CHCl_3$	9,3	14,3
$TiCl_4$	9,0	14,1	$CHBr_3$	10,5	14,5
CCl_4	8,6	14,2			
$SiCl_4$	7,6	14,1			
$CCl_2F \cdot CClF_3$	7,5	14,3	$c\text{-}C_6H_{12}$	8,2	14,0
$2,2,3\text{-}C_4Cl_2F_7$	6,9	14,3	$n\text{-}C_7H_{16}$	7,5	13,5
$c\text{-}C_4Cl_2F_6$	7,1	14,4	$i\text{-}C_8H_{18}$	6,9	13,1
$(C_4F_9)_2N$	5,9	14,4	$(CH_3)_3CC_2H_5$	6,7	13,1
$c\text{-}C_6F_{11}CF_3$	6,2	14,6			
C_7F_{16}	5,9	14,4			

din măsurători de solubilitate în solvenții consemnați în prima coloană. Pentru primele trei grupe de solvenți, parametrul δ_2 păstrează o valoare constantă, cuprinsă între 14,1 și 14,6. Valorile calculate pentru ultimele parafine din ultima grupă sînt cu o unitate mai mici. Dipolii conținuți în moleculele de cloroform și bromoform sînt probabil ecranați căci efectul lor este disparent.

În figura XLIV—5 este reprezentat log x_2 în funcție de log T pentru

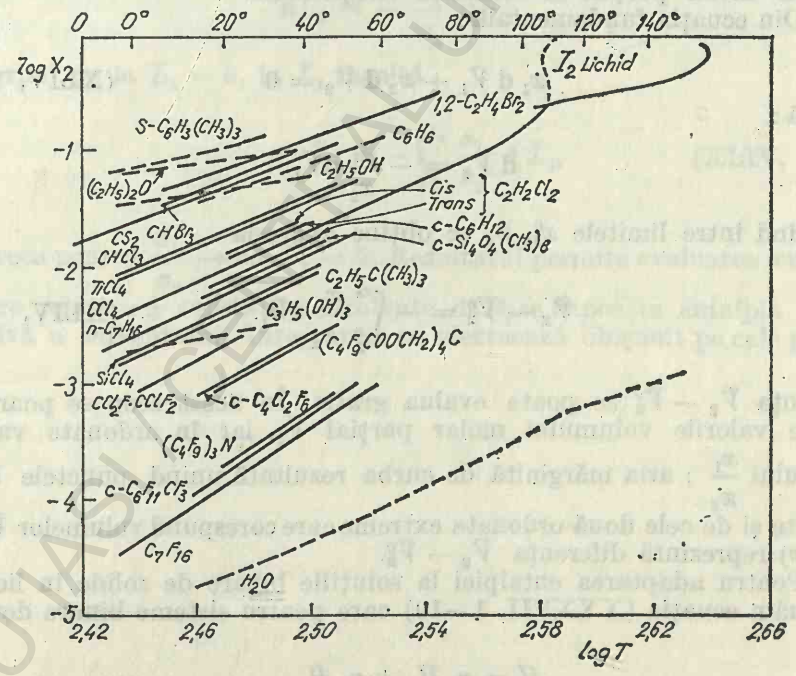


Fig. XLIV—5. — Solubilitatea iodului în mai mulți solvenți, în funcție de temperatură.

[1] J. H. Hildebrand, R. L. Scott, op. cit., p. 116—124.

soluţii de iod în mai mulţi solvenţi. Soluţiile violete sînt reprezentate prin linii pline, cele brune, prin linii întrerupte. Pentru $x_2 < 0{,}1$, soluţiile violete dau linii drepte. Soluţiile de CCl_4 iau forma S în apropierea temperaturii de fuziune a iodului. Solubilităţile iodului în *cis-* şi *trans-* diclor-etilenă diferă puţin (sub 2%), deşi forma *cis* are un moment dipolar de 1,9 Debye pe cînd momentul formei *trans* este nul.

Dreptele care corespund soluţiilor brune au un coeficient unghiular mai mic decît soluţiile violete. Este un efect al formării de complexe, care reduce numărul moleculelor independente.

Au fost cercetate pe larg şi solubilităţile în mai mulţi solvenţi ale sulfului (S_8), fosforului (P_4), naftalinei, bromurii de aluminiu ($AlBr_3$) şi iodurii de staniu (SnI_4)[1].

2. VOLUMELE MOLARE ŞI CĂLDURILE DE DIZOLVARE ALE SOLUŢIILOR CONCENTRATE

Volumele molare ale soluţiilor concentrate de solide în lichide se calculează utilizînd ecuaţiile (XXXVI, 1—11) — (XXVI, 1—13) deduse pentru amestecurile de lichide. Grafic, volumele molare parţiale $\bar{V}_1$ şi $\bar{V}_2$ necesare se obţin prin metoda lui Roozeboom, a secţiunii axelor, descrisă în § XXXVI, 1. Aici vom schiţa metoda utilizată pentru a deduce volumul molar parţial al uneia din componentele soluţiei cînd se cunoaşte volumul molar parţial al celeilalte componente.

Din ecuaţia fundamentală:

$$x_1 \, \mathrm{d}\, \bar{V}_1 + x_2 \, \mathrm{d}\, \bar{V}_2 = 0 \qquad \text{(XLIV, 2—1)}$$

rezultă:

$$\mathrm{d}\, \bar{V}_2 = -\frac{x_1}{x_2} \mathrm{d}\bar{V}_1.$$

Integrînd între limitele x_2^0, x_2 se obţine expresia:

$$\bar{V}_2 - \bar{V}_2^0 = -\int_{x_2^0}^{x_2} \frac{x_1}{x_2} \mathrm{d}\bar{V}_1. \qquad \text{(XLIV, 2—2)}$$

Diferenţa $\bar{V}_2 - \bar{V}_2^0$ se poate evalua grafic. În acest scop se poartă în abscise valorile volumului molar parţial $\bar{V}_1$, iar în ordonate valorile raportului $\frac{x_1}{x_2}$: aria mărginită de curba rezultată unind punctele astfel obţinute şi de cele două ordonate extreme care corespund volumelor $\bar{V}_1(x_2^0)$ şi $\bar{V}_1(x)$ reprezintă diferenţa $\bar{V}_2 - \bar{V}_2^0$.

Pentru adaptarea entalpiei la soluţiile binare de solide în lichide, să reluăm ecuaţia (XXXVII, 1—10) care pentru sisteme binare devine:

$$H = n_1 \bar{H}_1 + n_2 \bar{H}_2.$$

---

[1] J. H. Hildebrand, R. L. Scott, op. cit., p. 124—131.

Diferența $L = H - H^0$ dintre entalpia soluției, H și entalpia H^0 a unei soluții diluate a fost numită de Lewis *conținut calorific relativ*. Se reprezintă prin notația L:

$$L = H - H^0 = n_1 \bar{H}_1 + n_2 \bar{H}_2 - (n_1 \bar{H}_1^0 + n_2 \bar{H}_2^0).$$

$\bar{H}_1^0$ și $\bar{H}_2^0$ reprezintă entalpiile parțial molare ale solventului pur și a unei soluții foarte diluate. Cum $\bar{H}_1^0 = H_1^0$, relația precedentă devine:

$$L = n_1(\bar{H}_1 - H_1^0) + n_2(\bar{H}_2 - \bar{H}_2^0) = n_1\bar{L}_1 + n_2\bar{L}_2 \qquad \text{(XLIV, 2—3)}$$

Mărimile $\bar{L}_1$ și $\bar{L}_2$ sînt numite *entalpii molare relative*, a solventului și a substanței dizolvate. Se vede imediat că $\mathrm{d}L = 0$ și deci:

$$n_1 \mathrm{d}\bar{L}_1 + n_2 \mathrm{d}\bar{L}_2 = 0.$$

Introducînd fracțiile molare se obține ecuația importantă

$$x_1 \mathrm{d}\bar{L}_1 + x_2 \mathrm{d}\bar{L}_2 = 0 \qquad \text{(XLIV, 2—4)}$$

sau:

$$\mathrm{d}\bar{L}_2 = -\frac{x_1}{x_2} \mathrm{d}\bar{L}_1.$$

Integrînd de la $\bar{L}_1 = 0$, la $\bar{L}_1$ rezultă:

$$\bar{L}_2 = -\int_0^{L_1} \frac{x_1}{x_2} \mathrm{d}\bar{L}_1, \qquad \text{(XLIV, 2—5)}$$

deoarece pentru $\frac{x_1}{x_2} \to \infty$, $\bar{L}_1 = 0$. Rezultatul permite evaluarea entalpiei molare relative a substanței dizolvate dacă se cunoaște entalpia molară relativă a solventului. Integrarea se efectuează obișnuit pe cale grafică.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Capitolul XLV

SOLUȚII DE ELECTROLIȚI

Cuvîntul electrolit are două înțelesuri diferite. Prin *electrolit*, fizico-chimiștii înțeleg o substanță care dizolvată într-un solvent specific, obișnuit în apă, ia naștere o soluție care conduce curentul electric. Dacă soluția rezultată prezintă o mare conductibilitate electrică, substanța este considerată *electrolit tare*; dacă conductibilitatea soluției este redusă, substanța constituie un *electrolit slab*. Majoritatea acizilor, bazelor și sărurilor minerale (HCl,... NaOH,... KCl,...) formează clasa electroliților tari; acizii și bazele organice ($CH_3 - CO_2H$,...$(C_6H_5)_2 = NH$,...) sînt electroliți slabi. Fizicienii consideră însă ca electrolit soluția conductibilă și într-o celulă de electroliză disting electrozii și soluția conductibilă dintre aceștia fără a face deosebire între electroliți tari și slabi. Dar cu toții consideră sărurile topite ca electroliți, iar amestecurile lor ca soluții electrolitice. În Secțiunea V-a („Starea lichidă"), sărurile topite au fost privite ca *lichide ionice*. Amestecurile lor pot fi considerate *amestecuri de lichide ionice*, dublînd astfel *amestecurile de lichide moleculare* care au format pînă acum obiectul acestei secțiuni.

Prima însușire caracteristică a electroliților este deci conductibilitatea electrică a soluțiilor sau topiturilor lor. Dar trecerea curentului prin soluțiile de electroliți este însoțită de descompunerea electrolitului — de electroliza acestuia — și de depunerea produselor de descompunere la electrodele „celulei" utilizate. Studiul efectelor trecerii curentului electric prin soluțiile de electroliți a început îndată după descoperirile lui Galvani[1] și Volta[2]. Descompunerea apei în elementele constituente, cu ajutorul curentului electric, efectuată de Nicholson și Carlisle[3] în 1800, a fost imediat urmată de lucrările lui Grotthus[4], Davy[5], Faraday[6] și Gay Lussac[7].

Cel mai important rezultat al acestor lucrări îl constituie formularea de către Faraday, a legilor electrolizei[8]. Tot lui Faraday îi datorăm denumirea de *ioni*, dată atomilor sau radicalilor încărcați electric care rezultă din descompunerea electroliților. La catodă se depun *cationii*,

---

[1] L. Galvani, *De viribus electricitatis in motu musculari. De Bonomiensi Scientiarum et Artium Instituto atque Academia Comentare*, Bologna, 7, 363 (1791).
[2] A. Volta, *Phil. Trans. Roy. Soc. (London)*, 90,403 (1800).
[3] W. Nicholson, A. Carlisle, *Nicholson's J. Nat. Phil.*, 4, 187 (1800).
[4] C. J. D. von Grotthus, *Ann. Chem.*, 58, 54 (1806).
[5] Sir H. Davy, *Phil. Trans. Roy. Soc. (London)*, 97, 32 (1807).
[6] M. Faraday, *Experimental Researches in Electricity* (a). *Series III*, Paragraph 377 (1833).
[7] L. J. Gay Lussac, *Ann. Chim. phys.*, II, 70, 407 (1839).
[8] Vol. I, 1, p. 48.

încărcați pozitiv ca Ag^+, Cu^{++},..., iar la anodă, anionii, Cl^-, SO_4^{--},... încărcați cu sarcini electrice negative. De menționat, de asemenea, încercările lui Daniell[1], de a înlocui formulele chimice convenționale (SO_3, Na_2O,) prin *formule electrolitice* (SO_4, Na_2) în care să se oglindească rezultatele electrolizei.

Pentru explicarea proceselor de electroliză s-a acreditat inițial ideea că desfacerea electroliților în ioni este cauzată de curentul electric, că începe și se termină odată cu acțiunea acestuia. Această idee eronată circula chiar și după publicarea faimoasei lucrări a lui Hittorf[2] : „Despre migrarea ionilor în timpul electrolizei". Trecînd peste alte amănunte istorice[3], este de subliniat că la explicarea corectă a fenomenului de electroliză și a însușirilor conductibile ale soluțiilor de electroliți, o contribuție hotărîtoare avea să aducă studiul abaterilor prezentate de soluțiile acestora de la comportarea normală a soluțiilor diluate (capitolul XLIII), abateri pe care le vom considera mai întîi în cele ce urmează.

1. ABATERILE SOLUȚIILOR DE ELECTROLIȚI. TEORIA IONILOR LIBERI A LUI ARRHENIUS

În lucrarea sa de sinteză „Die Rolle des osmotischen Druckes in der Analogie zwischen Lösungen und Gasen", van't Hoff[4] constată că soluțiile apoase ale unui mare număr de acizi, baze și săruri — care formează clasa electroliților — nu urmează legile soluțiilor. Astfel, presiunea osmotică $\Pi_{exp.}$, determinată experimental, este mult mai mare decît valoarea sa $\Pi_{calc.}$ calculată din ecuația (XLIII, 4—6'). Raportul lor :

$$\frac{\Pi_{exp.}}{\Pi_{calc.}} = i$$

este supraunitar și — după natura electrolitului — poate lua valori apropiate de numerele întregi : 2, 3, 4,... Același raport între datele experimentale și valorile calculate, se obține și pentru celelalte mărimi legate de presiunea osmotică : depresiune crioscopică, ridicare a punctului de fierbere, ... Spre exemplu :

$$\frac{\Delta T_{c\,exp.}}{\Delta T_{c\,calc.}} = i,$$

unde ΔT_c reprezintă depresiunea crioscopică.

Pentru a extinde teoria soluțiilor ca să cuprindă și soluțiile apoase de electroliți, ecuația (XLIII, 4—6') urmează să fie corectată și formulată astfel :

$$\Pi = iRT_c, \qquad \text{(XLV, 1—1)}$$

---

[1] J. F. Daniell, *Phil. Trans. Roy. Soc.* (*London*), 129, 97 (1839).
[2] J. H. Hittorf, *Poggendorf's Ann.*, 89, 177 (1853).
[3] Pentru date istorice mai complete : W. J. Hamer, „The Structure of Electrolytic Solutions", New York, London, 1959, p. 1—8.
[4] J. H. van't Hoff, *Z. phys. Chem.*, 1, 481 (1887).

unde i este *factorul osmotic* al lui van't Hoff. Modificări identice trebuie aduse ecuaţiilor (XLIII, 2—7) şi (XLIII, 3—6). În soluţiile de neelectroliţi $i = 1$, cînd se regăsesc legile soluţiilor din capitolul XLIII.

Factorul osmotic i supraunitar denotă creşterea concentraţiei particulelor din soluţiile apoase de electroliţi de la c la ic. Asociind acest fapt cu însuşirile conductibile ale soluţiilor de electroliţi, Arrhenius[1] a conchis de aici că în soluţiile lor apoase, electroliţii sînt *disociaţi în ioni*. Astfel, clorura de sodiu este disociată după schema :

$$NaCl \rightleftarrows Na^+ + Cl^- \qquad (I)$$

în cationul Na^+, prevăzut cu sarcină electrică elementară pozitivă şi anionul Cl^-, cu sarcină electrică egală dar negativă. Disociind în doi ioni, clorura de sodiu este un *electrolit binar*. Disocierea clorurii de bariu :

$$BaCl_2 \rightleftarrows Br^{++} + 2\,Cl^- \qquad (II)$$

dă naştere la 3 ioni : un cation Ba^{++} cu dublă sarcină electrică şi 2 anioni Cl^-, cu cîte o sarcină elementară negativă fiecare. Clorura de bariu este un *electrolit ternar*. Azotatul de lantan $La(NO_3)_3$ şi fericianura de potasiu $[Fe(CN)_6]K_3$ sînt *electroliţi cuaternari*, în care anionii NO_3^- şi $[Fe(CN)_6]^{---}$ sînt reprezentaţi prin *radicali* prevăzuţi cu sarcini electrice elementare. De remarcat că numărul sarcinilor elementare repartizate pe cationi este egal cu numărul celor repartizate pe anioni : suma algebrică a sarcinilor ionilor rezultaţi din disocierea ionică este nulă. Soluţiile de electroliţi sînt neutre din punct de vedere electric, în perfect acord cu experienţa.

Abaterile soluţiilor de electroliţi de la legile soluţiilor diluate dovedesc că disocierea electroliţilor în ioni, numită de asemenea *disociaţie electrolitică*, este un fenomen spontan care se produce odată cu dizolvarea electrolitului. Acţiunea cîmpului electric dintre electrozii celulei de electroliză constă doar în orientarea ionilor existenţi în soluţie spre fiecare din electrozi, după semnul sarcinilor lor electrice.

Din schemele de ionizare (I) şi (II) de mai sus rezultă că disociaţia electrolitică este un fenomen de echilibru : ionii rezultaţi în urma disocierii coexistă în soluţie cu molecule nedisociate. Pentru a reda cantitativ caracterul limitat al procesului de ionizare s-a introdus *gradul de disociaţie* al electrolitului : este raportul dintre cantitatea m de electrolit disociată în ioni şi cantitatea sa iniţial dizolvată c, ambele exprimate în moli pe unitatea de volum, adică în concentraţii :

$$\alpha = \frac{m}{c}.$$

Gradul de disociaţie poate fi dedus din factorul osmotic. În adevăr, în urma disocierii, concentraţia particulelor a devenit ic. Cantitatea de electrolit disociată m (în moli) este egală cu αc, iar concentraţia moleculelor nedisociate este dată de diferenţa $c - \alpha c$. La aceasta trebuie adăugată concentraţia ionilor rezultaţi : $\nu\alpha c$, ν fiind numărul de ioni în care se disociază electrolitul. În urma acestor consideraţii se poate scrie :

$$i\,c = c - \alpha c + \nu\alpha\,c = c + (\nu - 1)\,\alpha c.$$

[1] S. Arrhenius, *Z. phys. Chem.*, 1, 631 (1887).

Rezolvînd în raport cu α se obține relația:

$$\alpha = \frac{i-1}{\nu-1}, \qquad \text{(XLV, 1—2)}$$

care permite evaluarea gradului de disociație dacă se cunoaște factorul osmotic și numărul ionilor în care disociază molecula de electrolit. În tabloul XLV—1 sînt transcrise cîteva date din istorica lucrare a lui Arrhe-

TABLOUL XLV—1

Factorul osmotic și gradul de disociație în soluții apoase ($c = 0{,}1$ m) *al cîtorva substanțe*

Substanța	i	$\alpha_{osm.}$	$\alpha_{cond.}$	Substanța	i	$\alpha_{osm.}$	$\alpha_{cond.}$
Acizi				**Săruri**			
HCl	1,98	0,98	0,90	NaCl	1,90	0,90	0,82
HI	2,03	1,00	0,96	KCl	1,82	0,82	0,86
HNO_3	1,94	0,94	0,92	NH_4Cl	1,88	0,88	0,84
H_2S	1,04	0,010	0,00	$NaNO_3$	1,82	0,82	0,82
CH_3CO_2H	1,03	0,015	0,01	$MgCl_2$	2,64	0,82	0,70
Baze				$BaCl_2$	2,63	0,82	0,77
NaOH	1,96	0,96	0,88	**Neelectroliți**			
KOH	1,91	0,91	0,93				
$Ba(OH)_2$	2,69	0,85	0,84	Manită	0,97	0,00	0,00
NH_4OH	1,03	0,015	0,01	Zaharoză	1,00	0,00	0,00
$CH_3—NH_2$	1,00	0,00	0,03				

nius. Factorul osmotic a fost dedus din măsurători crioscopice, care sînt mai exacte decît determinările directe de presiune osmotică. Hidracizii și acidul azotic, hidroxizii alcalini, halogenurile alcaline și clorura de amoniu se comportă, așa cum era de așteptat, ca electroliți binari: factorul osmotic al soluțiilor lor are valori apropiate de doi (cuprins între 1,82 și 2). Factorul osmotic al soluțiilor de hidroxid de bariu, de clorură de magneziu, de bariu, se apropie de trei (2,68—2,69): sînt electroliți ternari, în perfect acord cu formula lor chimică.

Valorile gradului de disociație conduc imediat la împărțirea substanțelor din tablou în trei grupe: *electroliți tari*, *electroliți slabi* și *neelectroliți*. Electroliții tari — hidracizii, hidroxizii alcalini și de bariu, clorurile alcaline și alcalino-teroase — prezintă un grad de disociație $\alpha_{osm.}$ apropiat de unitate (cuprins între 0,82 și 1,00), caracterizîndu-se printr-o disociație ionică foarte avansată și uneori totală ($\alpha = 1{,}00$). Acidul acetic, amoniacul, hidrogenul sulfurat sînt electroliți slabi: gradul lor de disociație $\alpha_{osm.}$ este foarte redus, ceea ce oglindește o disociație electrolitică foarte limitată (sub 2%). În tablou se găsesc și cîteva substanțe pentru care $\alpha_{osm.} = 0{,}00$: metilamina, manita, zaharoza. Sînt neelectroliți tipici care în soluții apoase nu suferă disociație ionică.

Factorul osmotic și gradul de disociație al electroliților cresc cu diluția soluțiilor, tinzînd spre valori limită caracteristice. Această com-

portare este exemplificată în tabloul XLV—2 care se referă la soluţiile apoase de azotat de lantan. Factorul osmotic i este determinat prin măsurători crioscopice. Datele din tablou oglindesc creşterea disociaţiei electrolitice cu diluţia soluţiilor, pentru a deveni totală la diluţii infinite ($c \to 0$). Ultimele cifre din tablou (pentru $c = 0$) au fost obţinute prin extrapolare.

TABLOUL XLV—2

Factorul osmotic şi gradul de disociaţie al soluţiilor apoase $La(NO_3)_3$

c, mol · l^{-1}	i	$\alpha_{osm.}$
0,040	2,99	0,66
0,020	3,15	0,72
0,010	3,35	0,78
0,005	3,56	0,85
0,002	3,78	0,93
0	(4)	(1,00)

Teoria lui Arrhenius redă cu succes principalele însuşiri ale soluţiilor de electroliţi. Pentru dezvoltarea şi perfecţionarea teoriei, apărea necesară elaborarea unei metode experimentale de determinare a gradului de disociaţie, mai exactă şi mai comodă decît metodele osmotice iniţiale. Principiul unei asemenea metode, bazată pe conductibilitatea electrică a soluţiilor de electroliţi, va fi schiţat în cele ce urmează.

2. CONDUCTIBILITATEA ELECTRICĂ A SOLUŢIILOR. FORMULA LUI ARRHENIUS

Soluţiile de electroliţi urmează legea lui Ohm, potrivit căreia

$$E = IR,$$

E fiind diferenţa de potenţial dintre doi electrozi metalici între care se află soluţia, I intensitatea curentului care o străbate, iar R rezistenţa sa electrică. Aceasta se măsoară în Ohmi şi depinde de dimensiunile coloanei de soluţie care se găseşte între electrozi. Asimilînd-o cu un conductor electric, dependenţa rezistenţei R de dimensiunile coloanei este dată de relaţia:

$$R = \rho \frac{L}{s},$$

în care L este lungimea coloanei (aproximativ egală cu distanţa dintre electrozi), iar s secţiunea sa (aproximativ egală cu faţa unui electrod, presupunînd electrozi identici). Mărimea ρ, numită *rezistenţă specifică* sau *rezistivitate*, reprezintă rezistenţa unui conductor de dimensiuni unitare ($L = 1$, $s = 1$). Pentru soluţiile de electroliţi se consideră $L = 1$ cm şi $s = 1$ cm^2. Rezistivitatea ρ a unei soluţii depinde atît de natura electrolitului cît şi de a solventului. În cele ce urmează ne referim numai la soluţii apoase.

Valoarea inversă a rezistenţei R se numeşte *conductibilitate* sau *conductanţă*; valoarea inversă a rezistenţei specifice se numeşte *conductibilitate* sau *conductanţă specifică*. Notînd-o prin χ, relaţia precedentă devine:

$$R = \frac{1}{\chi} \frac{L}{s}.$$

Introducînd-o în expresia legii lui Ohm rezultă:

$$\chi = I \frac{L}{S} \cdot \frac{1}{E}.$$

Conductibilitatea specifică χ devine egală cu I pentru un conductor de dimensiuni unitare ($L = 1$ cm, $s = 1$ cm^2), menținut sub o diferență de potențial de 1 volt ($E = 1$). Determinarea conductibilității specifice se reduce deci la calculul intensității curentului electric care străbate o coloană de soluție de dimensiuni unitate ($L = 1$ cm, $s = 1$ cm^2) sub o diferență de potențial de 1 volt $\cdot$ cm^{-1}.

Pentru a calcula conductibilitatea specifică χ, să considerăm o celulă electrolitică în care electrozii, de formă dreptunghiulară și cu fața de 1 cm^2, formează pereții celulei (fig. XLV—1). Fie c concentrația electrolitului în soluția dintre electrode exprimată în moli pe centimetru cub. Să presupunem că electrolitul se disociază după schema:

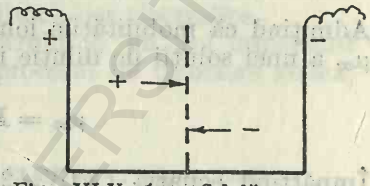


Fig. XLV—1. — Celulă pentru electroliză.

$$C_{z_c} A_{z_a} \rightleftarrows z_c C^{(+)n_c} + z_a A^{(-)n_a},$$

în z_c cationi de valența n_c (cu n_c sarcini electrice elementare pozitive fiecare) și în z_a anioni de valența n_a. Soluția fiind neutră din punct de vedere electric, este necesară condiția $z_c n_c = z_a n_a = zn$.

Intensitatea curentului se compune din cantitatea de electricitate transportată în unitatea de timp de cationi și anioni printr-o secțiune, $S = 1$ cm^2 din celulă, la o cădere de potențial de 1 volt $\cdot$ cm^{-1}. Așa cum se poate ușor vedea, cantitatea de electricitate transportată de cationi în unitatea de timp este dată de produsul

$$\alpha z_c n_c c U_c e \cdot N,$$

α fiind gradul de disociație al electrolitului, e sarcina electrică elementară, N, numărul lui Avogadro, iar U_c viteza cationilor (cm $\cdot$ s^{-1}) sub căderea de potențial de 1 volt, numită *mobilitate a cationilor*. La fel, se poate scrie pentru cantitatea corespunzătoare de electricitate transportată de anioni:

$$z_a n_a c \; U_a e N,$$

U_a *fiind mobilitatea anionilor*. Cum produsul Ne este egal cu echivalentul electrochimic F (96 496) Coulombi)[1], intensitatea curentului ia valoarea:

$$\alpha c F(z_c n_c U_c + z_a n_a U_a).$$

[1] Vol. 1, p. 48.

Secţiunea S fiind de 1 cm², expresia precedentă reprezintă chiar conductibilitatea specifică χ:

$$\chi = \alpha c F(z_c n_c U_c + z_a n_a U_a). \qquad \text{(XLV, 2—1)}$$

Se numeşte *conductibilitate electrică moleculară*, raportul $\frac{\chi}{c}$ dintre conductibilitatea specifică a electrolitului şi concentraţia sa exprimată în mol. cm^{-3}. Însemnînd-o cu μ, din expresia precedentă rezultă:

$$\mu = \alpha F(z_c n_c U_c + z_a n_a U_a). \qquad \text{(XLV, 2—2)}$$

Admiţînd că mobilităţile ionilor nu variază cu diluţia, conductibilitatea μ_∞ a unei soluţii de diluţie infinită, în care $\alpha = 1$, devine:

$$\mu_\infty = F(z_c n_c U_c + z_a n_a U_a). \qquad \text{(XLV, 2—3)}$$

Împărţind ecuaţia (XLV, 2—2) prin (XLV, 2—3) se obţine relaţia:

$$\alpha = \frac{\mu}{\mu_\infty}, \qquad \text{(XLV, 2—4)}$$

cunoscută sub numele de *formula lui Arrhenius*. Ea permite evaluarea gradului de disociaţie din valorile conductibilităţilor moleculare μ şi μ_∞, care se obţin din simple măsurători de rezistenţă electrice. Cum acestea sînt uşor accesibile unor măsurători experimentale exacte[1]), determinarea gradului de disociaţie pe această cale este de preferat.

În locul conductibilităţii electrice moleculare se utilizează frecvent *conductibilitatea electrică echivalentă*, care se obţine împărţind conductibilitatea specifică a electrolitului prin concentraţia c' exprimată în echivalenţi gram pe cm³. Aceasta este legată de concentraţia c prin relaţia $c' = z_c n_c c = z_a n_a c = znc$. În consecinţă, conductibilităţii echivalente λ îi revine expresia:

$$\lambda = \alpha F(U_c + U_a). \qquad \text{(XLV, 2—5)}$$

La o diluţie infinită:

$$\lambda_\infty = F(U_c + U_a) \qquad \text{(XLV, 2—6)}$$

şi formula lui Arrhenius devine:

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_\infty}. \qquad \text{(XLV, 2—7)}$$

Pentru electroliţii binari uni-univalenţi ca HCl, KI ... $z = 1$, $n = 1$, concentraţia moleculară c este egală cu concentraţia c' şi $\mu = \lambda$.

---

[1]) Tehnica măsurătorilor de rezistenţă şi conductibilitate electrică a soluţiilor de electroliţi se găseşte descrisă în cărţile de electrochimie.

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Conductibilitățile μ, λ pot fi obținute direct din măsurători experimentale. Pentru evaluarea conductibilităților limită μ_∞ sau λ_∞ se utilizează formulele empirice de extrapolare :

$$\mu = \mu_\infty - a\sqrt{c} \quad \text{sau} \quad \lambda = \lambda_\infty - a'\sqrt{c'} \qquad \text{(XLV, 2—8)}$$

stabilite de Kohlrausch[1]), care au jucat un rol important în dezvoltarea teoriei conductibilității electroliților. Pentru ușurința cu care poate fi efectuată, este preferată extrapolarea grafică.

În tabloul XLV—1 este dat și gradul de disociație $\alpha_{cond.}$ obținut de Arrhenius din valorile conductibilităților electrice cu ajutorul ecuației (XLV, 2—7). Concordanța dintre $\alpha_{osm.}$ și $\alpha_{cond.}$ este satisfăcătoare, constituind o primă confirmare a justeței teoriei disociației electrolice.

În dezvoltarea teoriei disociației electrolitice un rol important revine aplicării legilor echilibrului chimic la procesul de disociere ionică, la care urmează să trecem acum.

3. ECHILIBRUL DE DISOCIAȚIE. ANOMALIILE ELECTROLIȚILOR TARI

Pentru simplificare să considerăm echilibrul de disociere al unui electrolit binar CA :

$$CA \rightleftarrows C^+ + A^-$$

Aplicîndu-i legea acțiunii maselor, putem scrie pentru o temperatură determinată :

$$\frac{[C^+]\,[A^-]}{[AC]} = K. \qquad \text{(XLV, 3—1)}$$

Cantitățile $[C^+]$, $[A^-]$, $[AC]$ reprezintă concentrațiile molare de echilibru ale celor doi ioni și a moleculelor nedisociate, iar K constanta de echilibru. Dacă c este concentrația molară a electrolitului, iar α gradul de disociație, atunci :

$$[C^+] = [A^-] = \alpha c. \qquad [AC] = c - \alpha c.$$

În urma acestor egalități (XLV, 3—1) devine :

$$\frac{\alpha^2}{1-\alpha} c = K. \qquad \text{(XLV, 3—2)}$$

Cum $c = \frac{1}{V}$, se poate scrie :

$$\frac{\alpha^2}{(1-\alpha)V} = K, \qquad \text{(XLV, 3—3)}$$

[1] F. KOHLRAUSCH, M. E. MALTBY, *Wiss. Abhand. Phys. Techn. Reichanst.*, **3**, 156 (1900)

V fiind volumul soluţiei în care se află 1 mol de substanţă dizolvată. Înlocuind gradul de disociaţie α prin valoarea sa dată de formula lui Arrhenius, se obţine expresia :

$$\frac{\lambda^2}{\lambda_\infty (\lambda_\infty - \lambda)V} = K. \qquad \text{(XLV, 3—4)}$$

Este *legea diluţiei* a lui Ostwald [1].

Legea diluţiei a fost verificată cu deplin succes pentru un mare număr de electroliţi slabi [2]. Pentru exemplificare redăm în tabloul XLV—3 rezultatele obţinute pentru disocierea acidului acetic [3] în soluţiile sale

TABLOUL XLV—3

Aplicarea legii diluţiei la echilibrul de disociere

$CH_3CO_2H \rightleftarrows CH_3CO_2^- + H^+$. $T = 25°C$.

V, l.mol^{-1}	λ, ohm^{-1}	100α	$K = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)V}$
18,57	6,086	1,576	0,00001845
27,14	8,591	2,216	1851
54,28	12,09	3,118	1849
108,56	16,98	4,380	1849
217,1	23,81	6,141	1851
434,2	33,22	8,568	1849
868,4	46,13	11,90	1850
1 737,0	63,60	16,41	1854
3 474,0	86,71	22,36	1855
6 948,0	116,8	30,13	1870
∞	387,7	100	—
		Media	0,00001850

apoase. Valoarea medie a constantei K nu diferă apreciabil de cea găsită de Ostwald.

Electroliţii tari nu urmează legea diluţiei. În tabloul XLV—4 sînt date rezultatele obţinute pentru soluţiile apoase de HCl şi de KCl. Raportul $\frac{\alpha^2}{(1-\alpha)V}$, departe de a păstra o valoare constantă, creşte în primul caz cu cca. 1300% între concentraţiile molare 3.10^{-5} — 3.10^{-3}, între care la acidul acetic variaţia acestui raport nu atingea 2%.

Abaterile comportării electroliţilor tari de la legile echilibrului constituie aşa-numitele „*anomalii*" ale electroliţilor tari. De ele s-a lovit, încă de la primele sale începuturi, teoria lui Arrhenius. Au urmat apoi numeroase propuneri în vederea îmbunătăţirii teoriei pentru a da seamă de aceste anomalii. Totuşi, timp de decenii, anomaliile electroliţilor tari au format o problemă nerezolvată.

Existenţa unei strînse legături între anomaliile electroliţilor tari şi puternicele cîmpuri electrice produse de ioni în care ei se disociază, a fost concepută pentru prima dată de van Laar[4] şi reluată ulterior şi

[1] W. Ostwald, *Z. phys. Chem.*, 2, 36, 270 (1888).

[2] J. H. van't Hoff, L. Th. Reicher, *Z. phys. Chem.*, 2, 777 (1888); W. Ostwald, *Z. phys. Chem.*, 3, 170, 418 (1889); P. Walden, *Z. phys. Chem.*, 8, 433 (1891); Cr. Bredig, *Z. Phys. Chem.*, 13, 289 (1894) ş.a.

[3] J. Kendall, *J. Chem. Soc.*, 101, 1283 (1912).

[4] J. J. van Laar, *Z. phys. Chem.*, 15, 457 (1894); 18, 245 (1895).

de alți cercetători. Dar adevăratul impuls pentru dezvoltarea teoriei l-au dat observațiile lui Noyes[1] și Bjerrum[2] privitoare la proprietățile optice ale electroliților tari. Anumite proprietăți optice ale sărurilor, ca extincția molară, rotația molară a planului de polarizare se dovedesc, în cele mai multe cazuri, independente de concentrația soluțiilor lor, spre deosebire de conductibilitatea lor electrică și de proprietățile lor osmotice. Pentru această „invariabilitate" optică a soluțiilor de electroliți puteau fi formulate două explicații :

TABLOUL XLV—4

Aplicarea legii diluției la soluții apoase de electroliți tari[3]

c, mol · l^{-1} · 10^3	$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_\infty}$	K	c, mol · l^{-1}	$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_\infty}$	K
HCl			KCl		
0,028408	0,9976	0,0116	0,001705	0,980	0,08188
0,081181	0,9974	0,02666	0,003617	0,969	0,1078
0,17743	0,9948	0,03355	0,005654	0,960	0,1304
0,31363	0,9938	0,05139	0,01109	0,946	0,1838
0,59146	0,9915	0,05995	0,01785	0,933	0,2542
0,75404	0,9895	0,07169	0,03123	0,916	0,3120
1,5768	0,9853	0,1059	0,05974	0,895	0,4557
1,8766	0,9850	0,1212	0,1117	0,871	0,6510
2,5614	0,9819	0,1363			
2,9943	0,9815	0,1523			

Fie că fenomenul de disociație electrolitică nu se poate evidenția pe cale optică, fie că gradul de disociație al electroliților considerați este independent de concentrație. În acest caz nu există echilibru chimic între ioni și moleculele nedisociate ca în electroliții slabi. Bjerrum și-a însușit a doua concepție și consecința ei logică că disociația electroliților tari este practic totală. Comportarea lor conductometrică și osmotică nu este datorată variației gradului de disociație cu concentrația ci modificărilor care intervin în interacțiile ionice. Cele două idei noi — disociația totală chiar și în soluții mai concentrate și existența interacțiilor electrostatice dintre ioni — au format baza tratării teoretice a fenomenelor considerate ca anomalii ale electroliților tari.

Imposibilitatea de a explica anomaliile electroliților tari pe baza teoriei inițiale a lui Arrhenius, a determinat pe Lewis[4] să recurgă la o teorie termodinamică a soluțiilor de electroliți tari. Într-o formă mai dezvoltată, această teorie va fi reluată în partea de termodinamică chimică. Aici va fi considerată numai introducerea noțiunii de activitate la studiul soluțiilor de electroliți, cîteva definiții și rezultate mai importante.

4. ACTIVITATEA SOLUȚIILOR DE ELECTROLIȚI

În soluțiile sale apoase, un electrolit binar mono-monovalent AC se disociază după schema :

$$AC \rightleftarrows C^+ + A^-$$

[1] A. A. Noyes, *Z. phys. Chem.*, 52, 634 (1904); 70, 335 (1910).

[2] N. Bjerrum, *D. Kgl. Danske Viedensk. Selsk. Skrifter*, 20, 577 (1903); *Z. Elektrochem*, 24, 321)(1918).

[3] G. Kortüm „Elektrolytlösungen", Leipzig, 1941, p. 69, 76.

[4] G. N. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.*, 34, 1631 (1912); G. N. Lewis, M. Randall, ibid., 43, 1112 (1921).

La temperatură şi presiune constantă, echilibrul de disociaţie este dat de legea acţiunii maselor generalizate, în care concentraţiile moleculare sînt înlocuite prin activităţi:

$$\frac{a_+ a_-}{a_2} = K, \qquad \text{(XLV, 4—1)}$$

a_+, a_- fiind activităţile celor doi ioni, iar a_2, a moleculelor nedisociate, K este constanta de disociaţie.

În cazul electroliţilor tari, care sînt practic complet disociaţi chiar şi în soluţii mai concentrate, activităţile a_+, a_- sînt aproape egale cu molaritatea soluţiei electrolitului. Despre concentraţia moleculelor nedisociate nu se poate şti nimic. De aceea, Lewis a propus să se aleagă ca stare normală a părţii nedisociate, starea pentru care $K = 1$. În acest caz:

$$a_+ a_- = a_2 \qquad \text{(XLV, 4—2}$$

Activitatea a_2 reprezintă, în acest caz, *activitatea electrolitului*. Deoarece activităţile individuale a_+, a_- nu sînt accesibile determinării experimentale directe, se înlocuiesc prin activitatea medie $a_\pm$:

$$a_\pm = (a_+ a_-)^{1/2} = a_2^{1/2}. \qquad \text{(XLV, 4—3)}$$

Legătura dintre activitate şi concentraţie este dată de relaţia curentă:

$$a_+ = f_+ c_+, \qquad a_- = f_- c_-.$$

Deci:

$$a_\pm = (f_+ f_-)^{1/2} (c_+ c_-)^{1/2} = f_\pm c_\pm,$$

unde:

$$f_\pm = (f_+ f_-)^{1/2}, \qquad f_+ f_- = f_\pm^2. \qquad \text{(XLV, 4—4)}$$

Mărimea $f_\pm$ astfel definită reprezintă *coeficientul mediu de activitate* al celor doi ioni.

Dacă electrolitul disociază în ν_+ cationi şi ν_- anioni, după schema

$$X \rightleftarrows \nu_+ X^+ + \nu_- X^-$$

ecuaţia (XLV, 4—2) devine:

$$a_+^{\nu_+} a_-^{\nu_-} = a_2. \qquad \text{(XLV, 4—5)}$$

Activităţii medii îi revine expresia:

$$a_\pm = (a_+^{\nu_+} a_-^{\nu_-})^{\frac{1}{\nu}} = a^{\frac{1}{\nu}}, \qquad \text{(XLV, 4—6)}$$

în care $\nu = \nu_+ + \nu_-$. Coeficientul mediu de activitate ia acum forma:

$$f_\pm = (f_+^{\nu_+} + f_-^{\nu_-})^{\frac{1}{\nu}}. \qquad \text{(XLV, 4—7)}$$

BCU IAŞI / CENTRUL UNIVERSITAR IBRAIY

Deoarece $c_+ = \nu_+ c$, $c_- = \nu_- c$, ecuația precedentă poate fi scrisă sub forma :

$$a_\pm = f_\pm c_\pm = (f_+^{\nu_+} f_-^{\nu_-})^{\frac{1}{\nu}} (c_+^{\nu_+} c_-^{\nu_-})^{\frac{1}{\nu}} = (f_+^{\nu_+} f_-^{\nu_-})^{\frac{1}{\nu}} (\nu_+^{\nu_+} \nu_-^{\nu_-})^{\frac{1}{\nu}} c. \quad \text{(XLV, 4—8)}$$

Coeficienții de activitate definiți prin relația :

$$a_i = f_i x_i,$$

în care x_i este fracția molară, se numesc *coeficienții rationali de activitate*. Pentru scopuri practice însă concentrațiile soluțiilor se exprimă în molalitățile m_2 (moli pe 1 000 g solvent) sau în concentrații volumetrice c_2 (moli pe litru de soluție). De aceea, în locul coeficienților rationali se utilizează *coeficienți practici de activitate*, ale căror valori numerice diferă între ele dar pot fi transformate unele în altele pe baza relațiilor care există între x, m, c. Pentru o soluție binară a substanței 2 în solventul 1, avem următoarele relații :

$$x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}, \quad \text{(XLV, 4—9)}$$

$$m_2 = \frac{n_2 \cdot 1\,000}{n_1 M_1}, \quad \text{(XLV, 4—10)}$$

$$c_2 = \frac{n_2 \cdot 1\,000}{V}, \quad \text{(XLV, 4—11)}$$

în care M_1 este greutatea moleculară a solventului, iar volumul V este exprimat în cm^3. Celelalte mărimi au semnificările cunoscute. Densitatea soluției este dată de relația :

$$d = \frac{n_1 M_1 + n_2 M_2}{V}. \quad \text{(XLV, 4—12)}$$

Din aceste 4 ecuații rezultă următoarele relații între cele 3 mărimi care definesc concentrația substanței dizolvate :

$$m_2 = \frac{1\,000\, x_2}{M_1 x_1} = \frac{1\,000\, x_2}{M_1(1 - x_2)}, \quad x_2 = \frac{M_1 m_2}{1\,000 + M_1 m_2}, \quad \text{(XLV, 4—13)}$$

$$c_2 = \frac{1\,000\, x_2 d}{x_1 M_1 + x_2 M_2} = \frac{1\,000\, x_2 d}{M_1 + (M_2 - M_1) x_2}, \quad x_2 = \frac{M_1 c_2}{1\,000\, d - (M_2 - M_1) c_2}, \quad \text{(XLV, 4—14)}$$

$$c_2 = \frac{1\,000\, m_2\, d}{1\,000 + M_2 m_2}, \quad m_2 = \frac{1\,000\, c_2}{1\,000\, d - M_2 c_2}. \quad \text{(XLV, 4—15)}$$

Deoarece activitatea a este independentă de expresia concentraţiei, rezultă condiţiile :

$$a = f_x x_2 = f_m m_2 = f_c c_2. \qquad \text{(XLV, 4—16)}$$

Din aceste ecuaţii şi relaţiile (XLV, 4—13) şi (XLV, 4—14) se obţin formulele de transformare :

$$f_m = f_x \frac{M_1}{1\,000 + M_1 m_2} = f_x \cdot \frac{M_1}{1000} \cdot \frac{1}{1 + \frac{M_1 m_2}{1\,000}}, \qquad \text{(XLV, 4—17)}$$

$$f_c = f_x \frac{M_1}{1\,000\, d - (M_2 - M_1) c_2} = f_x \frac{M_1}{1\,000} \cdot \frac{1}{d - \frac{(M_2 - M_1)}{1\,000} c_2}. \qquad \text{(XLV, 4—18)}$$

În soluţii foarte diluate $x_2 \ll 1$ şi poate fi neglijat faţă de unitate. Relaţia (XLV, 4—13) devine în acest caz :

$$m_2 \sim \frac{1\,000}{M_1} x_2. \qquad \text{(XLV, 4—19)}$$

Tot astfel, produsul $(M_2 - M_1)\, x_2$ devine neglijabil faţă de M_1, iar relaţia (XLV, 4—14) ia forma :

$$c_2 \sim \frac{1\,000\, d}{M_1} x_2. \qquad \text{(XLV, 4—20)}$$

Corespunzător relaţiile (XLV, 4—17) şi (XLV, 4—18) devin :

$$f_m \sim \frac{M_1}{1\,000} f_x, \qquad \text{(XLV, 4—21)}$$

$$f_c \sim \frac{M_1}{1\,000\, d} f_x. \qquad \text{(XLV, 4—22)}$$

În soluţii suficient de diluate, f_m şi f_c diferă de f_x printr-un factor constant. Spre deosebire însă de f_x, f_m şi f_c din ultimele relaţii nu tind spre unitate cînd concentraţia soluţiilor se anulează. Numai coeficienţii de activitate f_m, f_c definiţi prin ecuaţiile (XLV, 4—17) şi (XLV, 4—18) iau valoare unitate în soluţiile foarte diluate, ca şi f_x. Ei pot fi egalaţi cu coeficienţii raţionali de activitate şi în cazul soluţiilor diluate, de concentraţie finită, fără a comite eroare sensibilă. De aceea se poate renunţa la subscriptul din notaţiile introduse mai sus.

BCU Cluj / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Pentru determinarea exerimentală a activităților și coeficienților de activitate sînt utilizate mai multe metode, bazate pe măsurători de tensiuni de vapori, măsurători crioscopice, măsurători de solubilitate și de forțe electromotoare la pile galvanice. Descrierea lor își are locul în Termodinamica chimică și Electrochimie. Aici vor fi prezentate cîteva rezultate semnificative și concluziile care decurg din ele.

În tabloul XLV—5 sînt date valorile coeficienților de activitate din soluțiile apoase diluate ale cîtorva electroliți, pentru mai multe molalități. Coeficienții de activitate ai electroliților uni-univalenți scad sensibil sub

TABLOUL XLV—5

Coeficienții de activitate ai soluțiilor apoase diluate ale unor electroliți pentru mai multe molalități

m, mol/1000 g solvent	HCl	KCl, NaCl	LiCl	TlCl	HNO_3	KNO_3
0,0001	0,992	0,993	—	0,990	—	0,934
0,0002	—	0,990	—	—	—	0,990
0,0005	0,981	0,984	—	0,979	—	0,984
0,001	0,973	0,977	0,96	0,970	—	0,976
0,002	0,962	0,967	0,95	0,958	0,953	0,965
0,005	0,940	0,946	0,93	0,935	0,930	0,943
0,01	0,916	0,922	0,91	0,910	0,905	0,916
0,02	0,884	—	0,89	0,874	0,875	—
0,05	0,840	—	0,85	—	0,827	—
0,10	0,809	—	0,81	—	0,784	—
0,20	0,782	—	0,78	—	0,745	—
	KIO_3, $NaIO_3$	K_2SO_4	Na_2SO_4	$BaCl_2$	$SrCl_2$	$CaCl_2$
0,0001	0,988	0,935	—	0,939	—	—
0,0002	0,982	0,917	—	0,923	—	—
0,0005	0,972	0,885	0,920	0,894	—	—
0,001	0,961	0,853	0,800	0,865	—	—
0,002	0,946	0,814	0,851	0,830	—	—
0,005	0,915	0,749	0,783	0,771		
0,01	0,882	0,687	0,719	0,716	0,716	0,716
0,02	—	—	0,645	—	0,651	0,655
	$Ba(NO_3)_2$	$Pb(NO_3)_2$	$CoCl_2$	$MeSO_4$ (Mg, Zn, Cu, Cd)	$[Fe(CN)_6]K_3$	$La(NO_3)_3$
0,0001	—	0,964	0,943	0,85	0,922	0,922
0,0002	—	—	0,927	0,81	0,897	0,897
0,0005	0,915	0,621	0,900	0,75	0,853	0,853
0,001	0,884	0,890	0,873	0,69	0,808	0,808
0,002	0,843	0,848	0,840	0,61	0,752	0,752
0,005	0,770	0,770	0,784	0,50	0,657	0,657
0,01	0,701	0,692	0,731	0,40	0,571	0,571
0,02	0,620	0,598	—	—	—	—

unitate numai de la $m=0{,}01$ în sus ; la electroliții bi-monovalenți ($BaCl_2$) micșorarea coeficientului de activitate începe de la concentrații mai mici, iar la electroliții tri-univalenți — cum este $La(NO_3)_3$ — de la concentrații și mai mici. Cea mai accentuată scădere a coeficienților de activitate prezintă electroliții bi-bivalenți ($MeSO_4$).

O mărime, introdusă de Lewis, care s-a dovedit de mare importanţă pentru dezvoltarea teoriei soluţiilor de electroliţi, este *tăria ionică* J, a unei soluţii, definită prin relaţia :

$$J = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2, \qquad \text{(XLV, 4—23)}$$

în care c_i este concentraţia volumetrică, iar z_i sarcina electrică a ionilor de specia i din soluţie. Dacă concentraţia este exprimată în molalităţi, tăriei ionice îi revine expresia :

$$J = \frac{1}{2} \sum m_i z_i^2, \qquad \text{(XLV, 4—24)}$$

m_i fiind molalitatea ionilor i. Spre exemplu, o soluţie care conţine KCl la concentraţia c_1 şi K_2SO_4 la concentraţia c_2 are următoarea tărie ionică :

$$J = \frac{1}{2} [c_1 + c_1 + 2c_2 + 4c_2] = c_1 + 3\, c_2.$$

Pentru soluţiile de electroliţi uni-univalenţi ($z_1 = 1$), tăria ionică se reduce la concentraţia c sau molalitatea m a soluţiei.

Lewis a arătat, pe cale experimentală, că în soluţii diluate, coeficientul (mediu) de activitate al unui electrolit depinde numai de tăria ionică a soluţiei şi este independent de natura ionilor din soluţie. Această dependenţă este dată de relaţii de forma :

$$\log f_\pm = - |z_+ z_-| A \sqrt{J}, \qquad \text{(XLV, 4—25)}$$

în care z_+, z_- reprezintă sarcina cationului şi anionului care constituie electrolitul, iar A o constantă, egală aproximativ cu 0,50. Ecuaţia se verifică deosebit de bine la soluţiile unor combinaţii coordinative, puţin solubile, a căror tărie ionică poate fi determinată cu mare precizie. În tabloul XLV—6 sînt date valorile coeficientului de activitate al soluţiilor de di-

TABLOUL XLV—6

Coeficienţii de activitate în funcţie de tăria ionică a soluţiilor de Luteodinitro. $T = 25$ °C.

Săruri adaose	J	$f_\pm$	$\lvert z_+ z_- \rvert\ A = -\log \frac{f_\pm}{\sqrt{J}}$
	0,0003025	0,942	1,492
KNO_3	0,001323	0,881	1,512
	0,002339	0,839	1,783
$BaCl_2$	0,001829	0,866	1,386
		Media	1,543

nitro-oxalocobaltiat de cobaltihexamină $[Co(NH_3)_6]\,[Co(NH_3)_2(NO_2)_2C_2O_4]_3$ (Luteodinitro) pentru mai multe tării ionice. În prima coloană sînt indicate sărurile adaose, pentru a varia tăria ionică. În ultima coloană este dat raportul $-\frac{\log f_\pm}{\sqrt{J}}$, care păstrează o valoare practic constantă, în concordanţă cu cerinţele ecuaţiei (XLV, 4—25).

Explicarea dependenţei dintre rădăcina pătrată a tăriei ionice şi coeficientul de activitate formează obiectul teoriei cinetice a soluţiilor electroliţilor tari care va fi prezentată în capitolul următor.

Capitolul XLVI

TEORIA CINETICĂ A SOLUȚIILOR DE ELECTROLIȚI TARI

În soluțiile electroliților au loc atît interacții coulombiene între ioni, cît și interacții între ioni și moleculele solventului. Dintre acestea, primele predomină și constituie cauza anomaliilor electroliților tari. A ignora interacțiile ionice, cum proceda în primele timpuri teoria disociației electrolitice, echivalează cu neglijarea forțelor intermoleculare în gazele reale. De aceea, existența forțelor coulombiene interionice formează o premisă fundamentală a teoriilor soluțiilor electroliților tari.

A doua premisă a acestor teorii o constituie ideea disociației ionice totale a electroliților tari, chiar și în soluții apoase de diluții limitate. Micșorarea raportului $\frac{\lambda}{\lambda_\infty}$ cu concentrația soluțiilor este atribuită diminuării conductibilității lor electrice, cauzată de accentuarea atracțiilor electrostatice dintre ioni, cînd densitatea lor în soluție crește. Variația raportului $\frac{\lambda}{\lambda_\infty}$ cu concentrația nu oglindește deci variația gradului de disociație ci modificări intervenite în intensitatea forțelor electrostatice dintre ioni. Disociația electroliților tari fiind totală, gradul de disociație, pentru soluțiile lor, este o mărime fără înțeles fizic.

În prezentarea acestor teorii, vom începe cu teoria lui Debye și Hückel privitoare la soluțiile diluate ale electroliților tari.

1. TEORIA LUI DEBYE-HÜCKEL

Teoria lui Debye și Hückel[1] se bazează pe acceptarea valabilității legii lui Coulomb pentru forțele electrice dintre ionii din soluție. Față de intensitatea și de sfera de acțiune a acestora, toate celelalte interacții (de dipol, de inducție, de dispersie) sînt neglijate din cauza domeniului lor restrîns de acțiune. De influența solventului asupra forțelor coulombiene se ține seamă introducînd constanta dielectrică macrofizică a soluției, iar pentru soluții diluate, chiar a solventului pur.

Să considerăm un element de volum dV de soluție, solidar legat cu un ion central A^+ (pozitiv spre exemplu) pe care-l urmează în mișcările sale, păstrînd invariabilă distanța r de la acesta (fig. XLVI—1). Să-l observăm un interval de timp cu mult mai lung decît timpul fluctuațiilor mișcării browniene. În elementul de volum au loc fluctuații în numărul

[1] P. Debye, E. Hückel, *Phys. Z.*, **24**, 185, 305, 334 (1925); **25**, 97 (1924); E. Hückel, *Zur Theorie der Elektrolyte*; *Ergebnisse der exakten Naturwiss.*, **3**, 199, 1080, 1098 (1924).

cationilor şi anionilor, dar media temporară a sarcinilor electrice pozitive este egală cu media sarcinilor negative. Elementul de volum este electric neutru. Potenţialul electrostatic mediu este, la rîndul său, nul. Cu totul alte relaţii se stabilesc într-un element de volum situat în apropierea ionului. central. În urma fluctuaţiilor numărului ionilor pozitivi şi negativi, din cauza atracţiilor electrostatice dintre aceştia, elementul de volum va

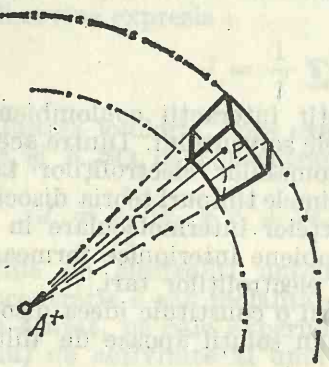


Fig. XLVI—1. — Formarea atmosferei ionice.

conţine o sarcină electrică medie negativă; în jurul unui ion central pozitiv ia naştere o *atmosferă ionică* — un *nor ionic* — de densitate electrică negativă, care scade cu distanţa r, potrivit legii lui Coulomb. Ca o consecinţă a condiţiei de neutralitate, sarcina totală a norului ionic este egală cu sarcina ionului central. În soluţiile diluate, desăvîrşirea norului ionic nu este stînjenită de naşterea norilor ionici din jurul ionilor vecini.

Dacă o soluţie conţine N_1, $N_2 \ldots N_i \ldots$ ioni pe cm^3, de sarcină electrică $z_1 e_0 \ldots z_i e_0 \ldots$ atunci, conform formulei lui Boltzmann, numărul dN_i de ioni din elementul de volum dV este dat de expresia:

$$dN_i = N_i e^{-\frac{z_i e_0 \bar{\psi}}{kT}} dV, \qquad \text{(XLVI, 1—1)}$$

în care $\bar{\psi}$ este potenţialul temporar — mediu al elementului de volum dV, iar produsul $z_i e_0 \bar{\psi}$ reprezintă lucrul electric necesar pentru a ridica ionul i, de sarcină $z_i e_0$ de la un potenţial nul, la potenţialul $\bar{\psi}$. Cînd temperatura $T \to \infty$, atunci $\frac{dN_i}{dV} = N_i$: la temperaturi foarte ridicate, distribuţia ionilor este uniformă şi norul ionic nu se mai formează. Înmulţind numărul ionilor din unitatea de volum $\frac{dN_i}{dV}$ cu sarcina electrică corespunzătoare $z_i e_0$ şi însumînd pentru toate speciile de ioni se obţine densitatea electrică medie $\bar{\rho}$ din elementul de volum:

$$\bar{\rho} = e_0 \sum_i z_i \frac{dN_i}{dV} = e_0 \sum_i z_i N_i e^{-\frac{z_i e_0 \bar{\psi}}{kT}}. \qquad \text{(XLVI, 1—2)}$$

Dezvoltînd exponenţiala în serie şi reţinînd numai primii doi termeni din dezvoltare, densitatea $\overline{\rho}$ devine:

$$\overline{\rho} = e_0 \sum_i z_i N_i \left(1 - \frac{z_i e_0 \overline{\psi}}{kT}\right). \qquad \text{(XLVI, 1—3)}$$

Această simplificare se justifică numai dacă energia electrică este mult mai mică decît energia termică a ionilor, adică $z_i e_0 \overline{\psi} \ll k\,T$.

Ţinînd seamă de condiţia de neutralitate:

$$\sum_i e_0 z_i N_i = 0, \qquad \text{(XLVI, 1—4)}$$

densitatea electrică $\overline{\rho}$ ia forma:

$$\overline{\rho} = - e_0 \sum_i N_i z_i^2 \frac{e_0 \overline{\psi}}{kT}. \qquad \text{(XLVI, 1—5)}$$

Această expresie reprezintă legătura dintre valoarea temporară-medie a potenţialului şi a densităţii. Debye şi Hückel egalează aceste medii temporare cu mărimile constante în timp din ecuaţia lui Poisson [1], care, în coordonate sferice, are forma:

$$\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2 \sin\vartheta}\frac{\partial}{\partial \vartheta}\left(\sin\vartheta \frac{\partial \psi}{\partial \vartheta}\right) + \frac{1}{r^2 \sin^2\vartheta}\frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2} = -\frac{4\pi\rho}{\varepsilon}.$$

Pentru simetria sferică din cazul de faţă se obţine:

$$\frac{1}{r^2}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\left(r^2 \frac{\mathrm{d}\overline{\psi}}{\mathrm{d}r}\right) = -\frac{4\pi\overline{\rho}}{\varepsilon}, \qquad \text{(XLVI, 1—6)}$$

ε fiind constanta dielectrică a solventului. Ţinînd seama de expresia densităţii $\overline{\rho}$ din (XLVI, 1—5) rezultă:

$$\frac{1}{r^2}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\left(r^2 \frac{\mathrm{d}\overline{\psi}}{\mathrm{d}r}\right) = \frac{4\pi e_0^2 \overline{\psi}}{\varepsilon k T} \sum N_i z_i^2. \qquad \text{(XLVI, 1—7)}$$

Punînd pentru simplificarea notaţiei:

$$\frac{4\pi e_0^2}{\varepsilon k T} \sum N_i z_i^2 = \varkappa^2, \qquad \text{(XLVI, 1—8)}$$

ecuaţia (XLVI, 1—7) ia forma:

$$\frac{1}{r^2}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\left(r^2 \frac{\mathrm{d}\overline{\psi}}{\mathrm{d}r}\right) = \varkappa^2 \overline{\psi}. \qquad \text{(XLVI, 1—9)}$$

---

[1] Vol. 1, 2, ecuaţia (V. 1—12).

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Mărimea $1/\varkappa$ are dimensiunea unei lungimi (cm) şi depinde de concentraţia soluţiei. Este numită *lungime caracteristică* şi reprezintă mărimea cea mai importantă din teoria lui Debye-Hückel.

Integrala generală a ecuaţiei diferenţiale (XLVI, 1—9) este:

$$\bar{\psi} = A\frac{e^{-\varkappa r}}{r} + A'\frac{e^{\varkappa r}}{r}. \qquad \text{(XLVI, 1—10)}$$

Constantele A şi A' pot fi determinate din condiţiile la limită. Astfel, deoarece pentru $r \to \infty$, potenţialul $\bar{\psi}$ trebuie să se anuleze, urmează că $A' = 0$ fiindcă altfel şi termenul $\frac{e^{\varkappa r}}{r} \to \infty$. Pentru r foarte mic, potenţialul $\bar{\psi}$ este determinat îndeosebi de sarcina $z_j e_0$ a ionului central:

$$\bar{\psi} = \frac{z_j e_0}{\varepsilon r} = A\frac{e^{-\varkappa r}}{r}, \ (r \to 0), \qquad \text{(XLVI, 1—11)}$$

contribuţia norului ionic fiind acum neglijabilă. Cum la distanţă foarte mică ($r \to 0$), $e^{-\varkappa r} \to 1$, rezultă: $A = \frac{z_j e_0}{\varepsilon}$. Expresia potenţialului mediu $\bar{\psi}$, în jurul ionului central considerat, este deci:

$$\bar{\psi} = \frac{z_j e_0 e^{-\varkappa r}}{\varepsilon r}. \qquad \text{(XLVI, 1—12)}$$

Potenţialul $\bar{\psi}$ poate fi desfăcut în două părţi, $\bar{\psi}_1$ şi $\bar{\psi}_2$. Prima parte $\bar{\psi}_1$ reprezintă contribuţia ionului central, iar partea doua $\bar{\psi}_2$, contribuţia norului ionic. Aceasta se obţine formînd diferenţa $\bar{\psi} - \bar{\psi}_1$:

$$\bar{\psi}_2 = \bar{\psi} - \bar{\psi}_1 = z_j\frac{e_0 e^{-\varkappa r}}{\varepsilon r} - \frac{z_j e_0}{\varepsilon r} = -\frac{z_j e_0}{\varepsilon r}(1 - e^{-\varkappa r}). \qquad \text{(XLVI, 1—13)}$$

Dezvoltînd din nou exponenţiala în serie şi reţinînd numai primii doi termeni din dezvoltare, rezultă:

$$\bar{\psi}_2 = -\frac{z_j e_0 \varkappa}{\varepsilon}. \qquad \text{(XLVI, 1—14)}$$

Este valoarea potenţialului pe care o produce norul ionic în punctul în care se află ionul central, adică în centrul său. Cu cît $1/\varkappa$ este mai mare cu atît mai mică este contribuţia norului ionic la potenţialul total. De aceea $1/\varkappa$ se mai numeşte şi *rază* sau *grosime a norului ionic*. Energia potenţială a ionului central faţă de norul său ionic este dată de expresia:

$$z_j e_0 \bar{\psi}_2 = -\frac{z_j^2 e_0^2 \varkappa}{\varepsilon}. \qquad \text{(XLVI, 1—15)}$$

BCU Cluj / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Din (XLVI, 1—6), (XLVI, 1—9) și (XLVI, 1—12) se obține densitatea medie din jurul ionului central:

$$\bar{\rho} = -\frac{\varepsilon \varkappa^2 \bar{\psi}}{4\pi} = -\frac{z_j e_0 \varkappa^2 e^{-\varkappa r}}{4\pi r}. \qquad \text{(XLVI, 1—16)}$$

Ea are valoare mare în apropierea ionului central și scade cu creșterea distanței r.

La temperatură și constantă dielectrică constante, raza $1/\varkappa$ a norului ionic rezultă din relația (XLVI, 1—8):

$$1/\varkappa = \sqrt{\frac{\varepsilon kT}{4\pi e_0^2 \sum N_i z_i^2}}. \qquad \text{(XLVI, 1—17)}$$

Introducînd concentrația volumetrică $c_i = \frac{1\,000\,N_i}{N}$ și presupunînd că electrolitul i este complet disociat, $c_i = \nu_i c$ și din relația precedentă se obține:

$$1/\varkappa = \sqrt{\frac{1\,000\,\varepsilon kT}{4\pi e_0^2 N c \sum \nu_i z_i^2}} = \sqrt{\frac{1\,000\,\varepsilon kT}{8\pi e_0^2 N J}}, \qquad \text{(XLVI, 1—18)}$$

unde ν_i reprezintă numărul ionilor în care se disociază electrolitul i iar J, tăria ionică, $\frac{1}{2} c \sum \nu_i z_i^2$. Introducînd valorile numerice ale constantelor rezultă:

$$1/\varkappa = 1{,}99 \cdot 10^{-10} \sqrt{\frac{\varepsilon T}{J}}. \qquad \text{(XLVI, 1—19)}$$

Constanta dielectrică a apei, la temperatura de 25 °C, este egală cu 78,56. Pentru soluții apoase se obține, în aceste condiții de temperatură, expresia

$$1/\varkappa = 3{,}034 \cdot 10^{-8} \frac{1}{\sqrt{J}} \text{ cm}. \qquad \text{(XLVI, 1—20)}$$

În tabloul XLVI—1 sînt date razele norului ionic ale cîtorva tipuri de electroliți, în soluții apoase, în funcție de concentrație. În soluții foarte diluate $1/\varkappa$ este un multiplu al diametrului ionic care, pentru ionii simpli ajunge la cîțiva Angstromi. Față de valorile razelor norului ionic, raza ionului este neglijabilă, adică ionii pot fi asimilați cu sarcini electrice punctiforme. Din tablou rezultă însă că pentru ionii cu valență ridicată, nici în soluțiile diluate, de concentrații $m/1\,000$, această condiție nu mai este îndeplinită: pentru calculul potențialului $\bar{\psi}$ raza ionică trebuie luată în considerare.

Calculînd din ecuaţia (XLVI, 1—12) energia $z_i e_0 \bar{\psi}$ pentru $r = 1/\varkappa$ din tabloul XLVI—1, se obţine în cazul electroliţilor 1—1 valenţi din soluţii apoase $m/1\,000$, $3 \cdot 10^{-15}$ ergi, la 25°, pe cînd energia termică $k\,T$ ajunge la $40 \cdot 10^{-15}$ ergi. Condiţia $z_i e_0 \bar{\psi} \ll kT$ cerută pentru aplicarea teoriei lui Debye-Hückel este îndeplinită. Cu mult mai puţin este îndeplinită condiţia de electroliţii polivalenţi de la care se aşteaptă deci abateri

TABLOUL XLVI—1

Razele norului ionic (Å) în funcţie de concentraţie, în apă la 25 °C

Tipul de electrolit	1—1 valent	1—2 valent	2—2 valent	1—3 valent
c_i, mol·l^{-1} 10^{-4}	304,3	175,7	152,2	124,2
10^{-3}	96,22	55,55	48,11	39,28
10^{-2}	30,43	17,57	15,22	12,42
10^{-1}	9,62	5,555	4,81	3,93

de la prevederile teoriei. Influenţă nefavorabilă pentru aplicarea teoriei exercită şi micşorarea constantei dielectrice prin micşorarea razei norului ionic şi mărirea potenţialului $\bar{\psi}$, ceea ce duce la creşterea energiei electrice.

Pentru a determina legătura dintre potenţialul de interacţie electrostatică dintr-o soluţie ionică şi coeficientul de activitate, să observăm că abaterea de la idealitate a soluţiei unui ion i este datorată energiei $RT \ln f_i$, în care f_i este coeficientul de activitate. Atribuind această abatere forţelor interionice, urmează să egalăm această mărime cu energia necesară pentru a încărca electric un ion-gram de atomi la potenţialul $\bar{\psi}$, datorat norului ionic. Această energie, aşa cum rezultă din (XLVI, 1—15) este dată de expresia : $\frac{-Nz_i^2 e_0^2 \varkappa}{2\varepsilon}$. Putem deci scrie :

$$RT \ln f_i = -\frac{z_i^2 e_0^2 \varkappa N}{2\varepsilon}$$

sau :

$$\ln f_i = -\frac{z_i^2 e_0^2 \varkappa}{2\varepsilon kT}. \qquad \text{(XLVI, 1—21)}$$

Introducînd valoarea mărimii $\varkappa$ din (XLVI, 1—18) şi valorile numerice ale constantelor, trecînd la logaritmi zecimali, se obţine rezultatul :

$$\log f_i = -1{,}815 \cdot 10^6 \frac{z_i^2}{(\varepsilon T)^{3/2}} \sqrt{J} = A\, z_i^2 \sqrt{J}. \qquad \text{(XLVI, 1—22)}$$

Trecerea la coeficientul mediu de activitate se efectuează ţinînd seamă de (XLV, 4—7), din care rezultă :

$$\log f_\pm = \frac{1}{\nu}(\nu_+ \log f_+ + \nu_- \log f_-).$$

Deci:

$$\log f_{\pm} = -\frac{1}{\nu}(\nu_+ z_+^2 + \nu_- z_-^2) A \sqrt{J} = -|z_+ z_-| A \sqrt{J}. \quad \text{(XLVI, 1—23)}$$

Pentru diferitele tipuri de electroliți se obțin ecuațiile:

electroliți	1—1	valenți:	$\log f_{\pm} = -A\sqrt{J}$,	
„	1—2	„ :	$\log f_{\pm} = -2A\sqrt{J}$,	
„	1—3	„ :	$\log f_{\pm} = -3A\sqrt{J}$,	(XLVI, 1—24)
„	2—2	„ :	$\log f_{\pm} = -4A\sqrt{J}$,	
„	2—3	„ :	$\log f_{\pm} = -6A\sqrt{J}$,	
„	3—3	„ :	$\log f_{\pm} = -9A\sqrt{J}$.	

Pentru soluții apoase ($\varepsilon = 78{,}56$), la temperatura de 25 °C (298,1°K), constantei A îi revine valoarea:

$$A = \frac{1{,}815 \cdot 10^6}{(\varepsilon T)^{3/2}} = \frac{1{,}815 \cdot 10^6}{(78{,}56 \times 298{,}1)^{3/2}} = 0{,}506,$$

în bun acord cu datele experimentale.

O altă mărime importantă care poate caracteriza soluțiile electroliților tari este căldura de diluare. Deoarece la diluarea soluției se acționează împotriva forțelor electrostatice dintre ioni este de așteptat ca diluarea să fie însoțită de absorbție de căldură. În realitate, la soluții suficient de diluate, fenomenul este exoterm. Bjerrum [1] a arătat că efectele calorifice care însoțesc diluarea soluțiilor de electroliți nu pot fi raportate numai la modificarea interacțiilor ionice ci trebuie extinse și la modificarea cîmpurilor electrostatice ale ionilor, care acționează asupra moleculelor solventului.

Mărimea calorifică ușor accesibilă experienței este *căldura integrală de diluare* care reprezintă căldura Φ produsă (sau absorbită) cînd o soluție în care un mol din substanța dizolvată, de fracție molară x_2 este adusă la o diluție infinită. Se poate arăta [2] că ea este dată de relația:

$$\Phi = -\sum_i \nu_i RT \ln f_i \left(1 + \frac{T}{\varepsilon}\frac{\partial \varepsilon}{\partial T}\right). \quad \text{(XLVI, 1—25)}$$

Înlocuind coeficientul de activitate f_i prin coeficientul mediu și constantele fizice prin valorile lor numerice, se obține expresia:

$$\Phi = \frac{3{,}47 \cdot 10^{14}}{\varepsilon^{3/2} T^{1/2}} \sum_i \nu_i z_i^2 \left(1 + \frac{T}{\varepsilon}\frac{\partial \varepsilon}{\partial T}\right)\sqrt{J}, \text{ erg. mol}^{-1}, \quad \text{(XLVI, 1—26)}$$

[1] N. Bjerrum, *Z. phys. Chem.*, 219, 145 (1922).
[2] Spre exemplu: G. Kortüm, op. cit., p. 124.

care, pentru un electrolit unitar ($c_i = \nu_i c$) devine :

$$\Phi = \frac{2{,}464 \cdot 10^{14}}{\varepsilon^{3/2} T^{1/2}} \left(\sum_i \nu_i z_i^2 \right)^{3/2} \left(1 + \frac{T}{\varepsilon} \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right) \sqrt{c} = A \sqrt{c} \text{ erg} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

(XLVI, 1—26 bis)

Pentru a exprima rezultatul în calorii, factorii numerici trebuie împărţiţi prin $4{,}186 \cdot 10^7$.

Funcţii de rădăcina pătrată a concentraţiei se obţin şi pentru alte proprietăţi ale soluţiilor de electroliţi : volum molar aparent al substanţei dizolvată, compresibilitate molară, conductibilitate electrică echivalentă şi altele. Dintre numeroasele confirmări [1] ale teoriei lui Debye şi Hückel vom menţiona numai cîteva care se referă la ecuaţiile (XLVI, 1—25) şi (XLVI, 1—26).

O confirmare exactă a teoriei a adus determinarea coeficienţilor de activitate din măsurători de solubilitate [2] a electroliţilor puţin solubili, pe care o vom menţiona pe scurt. Dacă un electrolit se disociază în $\nu_1, \nu_2, \ldots, \nu_i \ldots$ ioni de specia 1, 2,... i, ..., echilibrul de disociere este caracterizat prin ecuaţia :

$$a_1^{\nu_1} a_2^{\nu_2} \ldots a_i^{\nu_i} \ldots = (c_1^{\nu_1} c_2^{\nu_2} \ldots c_i^{\nu_i} \ldots)\ (f_1^{\nu_1} f_2^{\nu_2} \ldots f_i^{\nu_i} \ldots) = L f_\pm^\nu = K,$$

(XLVI, 1—27)

în care $a_1 \ldots a_i \ldots$ sînt activităţile, $c_1 \ldots c_i \ldots$ concentraţiile volumetrice ale ionilor, iar $f_1 \ldots f_i \ldots$ coeficienţii lor de activitate ; K reprezintă constanta şi L produsul de solubilitate, definit prin relaţia :

$$L = c_1^{\nu_1} c_2^{\nu_2} \ldots c_i^{\nu_i} \ldots \qquad \text{(XLVI, 1—28)}$$

Pe cînd K depinde numai de temperaturi, L depinde şi de tăria ionică a soluţiei ca şi $f_\pm$. De aceea adăugînd soluţiei saturate electroliţi care n-au ioni comuni cu precipitatul, L şi $f_\pm$ se schimbă devenind L' şi $f'_\pm$. Constanta de solubilitate K rămînînd invariabilă, putem scrie :

$$K = L f_\pm^\nu = L' f_\pm'^\nu. \qquad \text{(XLVI, 1—29)}$$

Deci :

$$\frac{f_\pm}{f'_\pm} = \left(\frac{L'}{L} \right)^{\frac{1}{\nu}}. \qquad \text{(XLVI, 1—30)}$$

Cum $L^{\frac{1}{\nu}}$ este proporţional cu solubilitatea s_0, relaţia precedentă devine :

$$\frac{f_\pm}{f'_\pm} = \frac{s'_0}{s_0} \text{ sau } -\log \frac{f_\pm}{f'_\pm} = \log \frac{s_0}{s'_0}. \qquad \text{(XLVI, 1—30')}$$

[1] Pentru aceasta : H. S. Harned, B. B. Owen, „The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions", New York, 1950 ; R. M. Robinson, R. H. Stockes, „Electrolyte Solutions", London, 1955 ; M. Falkenhagen, „Electrolyte", Leipzig, 1932.

[2] J. N. Brönsted, V. K. La Mer, *J. Am. Chem. Soc.*, 46, 555 (1924).

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Introducînd expresiile coeficienților de activitate din (XLVI, 1—23) se obține relația :

$$\log \frac{f_\pm}{f'_\pm} = -\log \frac{s_0}{s'_0} = -|z_+ z_-| A (\sqrt{J} - \sqrt{J'}). \quad \text{(XLVI, 1—31)}$$

Reprezentînd $\log \frac{s_0}{s'_0}$, cantitate accesibilă în general experienței, în funcție de $\sqrt{J}$, trebuie, conform teoriei, să se obțină drepte ale căror pante, pentru electroliți 1—1, 1—2 și 1—3 valenți, urmează să stea în rapoartele 1 : 2 : 3. Această cerință este îndeplinită, spre exemplu, de complexele de cobalt :

$[Co(NH_3)_4(NO_2)(SCN)]$ $[Co(NH_3)_2(NO_2)_2C_2O_4]$. . . electrolit 1—1 valent

$[Co(NH_3)_4C_2O_4]_2S_2O_6$ „ 1—2 „

$[Co(NH_3)_6]$ $[Co(NH_3)_2(NO_2)_2\ C_2O_4]_3$ „ 1—3 „

ale căror solubilități în apă au fost studiate de Brönsted și La Mer. Dacă se extrapolează dreptele obținute pînă la $\sqrt{J} = 0$, ordonata la origine este egală cu $\log f'_\pm$, deoarece pentru $\sqrt{J} = 0$ și $\log f'_\pm = 0$. În felul acesta se obține $\log f'_\pm$ pentru soluția saturată a sării pure, ceea ce permite să se calculeze $\log f_\pm$:

$$\log f_\pm = \log f'_\pm - \log \frac{s}{s'_0}. \quad \text{(XLVI, 1—32)}$$

În figura XLVI—2 este reprezentat $\log f_\pm$ în funcție de $\sqrt{J}$ pentru cele trei complexe de cobalt, în prezența mai multor săruri. Atît influența tăriei ionice cît și a tipului de electrolit sînt pe deplin confirmate.

Legea limită privind căldura de diluare a soluțiilor de electroliți se dovedește valabilă pentru electroliții 1—1, 1—2, 1—3 și 1—4 valenți[1]. În tabloul XLVI—2 este dată valoarea constantei A pentru electroliții 1—1 valenți. Deși valorile constantelor dielectrice și ale căldurilor diferențiale $\frac{d\varepsilon}{dT}$ diferă la diferiții experimentatori, diferențele prezentate de constanta A nu depășesc erorile experimentale.

Căldura integrală de diluare a soluțiilor de electroliți tari 2—2, 2—3, 2—4 și 3—3 valenți nu urmează legea limită dată de expresia (XLVI, 1—26 bis).

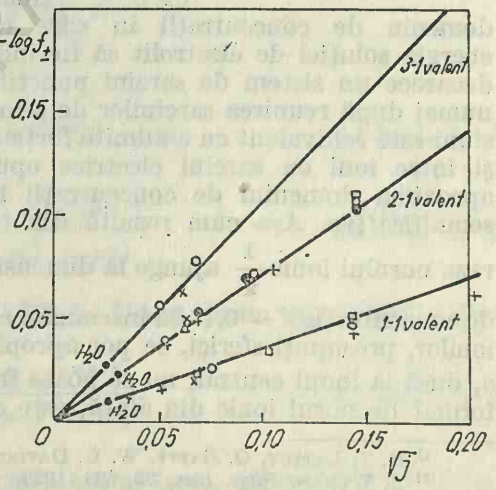


Fig. XLVI—2.—Log $f_\pm$ în funcție de $\sqrt{J}$, pentru electroliți de valențe diferite.

[1] W. J. Hamer, op. cit., p. 135, articolul întocmit de E. Lange.

TABLOUL XLVI—2

Panta dreptei din expresia căldurii de diluare, după teoria lui Debye-Hückel. $T = 25^{\circ}C$.

Autorii	ε	$\frac{d\varepsilon}{dT}$	$1 + \frac{T}{\varepsilon}\frac{\partial \varepsilon}{\partial T}$	A cal·mol$^{-3/2}$·l$^{1/2}$
Lattey, Gatty şi Davies[1]	78,25	−0,361	−0,3750	524
Wyman[2]	78,54	−0,3613	−0,3720	515
Drake, Pierce şi Dow[3]	78,57	−0,3622	−0,3746	519
Wyman şi Ingalls[4]	78,54	−0,3596	−0,3654	507
Jones şi Davies[5]	78,49	−0,363	−0,3766	528
Malmberg şi Maryott[6]	78,30	−0,3557	−0,3546	494

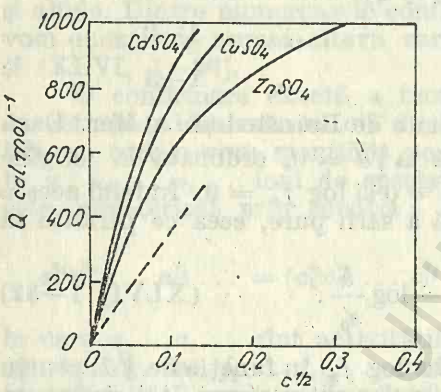


Fig. XLVI—3. — Căldura de diluare a cîtorva electroliţi 2—2 valenţi.

Pentru a exemplifica comportarea acestei grupe de electroliţi, redăm în figura XLVI—3 căldura integrală de diluare a soluţiilor cîtorva electroliţi 2—2 valenţi în funcţie de $\sqrt{c}$. Panta limită a curbelor ($c \to 0$) diferă vizibil de panta dreptei limită (trasă punctat) rezultată din teoria lui Debye-Hückel[7].

2. A DOUA APROXIMAŢIE A TEORIEI LUI DEBYE ŞI HÜCKEL

Asimilarea ionilor cu sarcini electrice punctiforme constituie una din premisele admise în teoria lui Debye şi Hückel. În realitate, nu există nici un domeniu de concentraţii în care contribuţia interacţiilor ionice la energia soluţiei de electrolit să fie independentă de dimensiunile ionilor, deoarece un sistem de sarcini punctiforme libere ar ajunge la echilibru numai după reunirea sarcinilor de semn contrar. A atribui ionilor dimensiuni este echivalent cu a admite forţe interionice de repulsie care intervin şi între ioni cu sarcini electrice opuse. Din tabloul XLVI—1 se poate aproxima domeniul de concentraţii în care dimensiunile ionilor devin semnificative. Aşa cum rezultă din tablou, la electroliţii 1—1 valenţi, raza norului ionic $\frac{1}{\varkappa}$ ajunge la dimensiunea ionilor ($\sim 10^{-7}$ cm) în soluţii de concentraţie $c \sim 0{,}1$. Să însemnăm cu a distanţa minimă la care centrele ionilor, presupuşi sferici, se pot apropia. Este evident că pe sfera de rază a, dusă la ionul central, nu se poate forma nor ionic adică potenţialul $\bar{\psi}_2$ format de norul ionic din afară, este constant în interiorul acestei sfere.

[1] R. T. Lattey, O. Gatty, W. G. Davies, *Phil. Mag.*, 12, 1019 (1931).
[2] J. Wyman, *Phys. Rev.*, 35, 623 (1930).
[3] F. H. Drake, G. W. Pierce, M. T. Dow, *Phys. Rev.*, 35, 613 (1930).
[4] J. Wyman, E. N. Ingalls, *J. Am. Chem. Soc.*, 60, 1182 (1938).
[5] T. T. Jones, R. M. Davies, *Phil. Mag.*, 28, 307 (1939).
[6] C. G. Malmberg, A. A. Maryot , *J. Res. Natl. B. of Stand.*, 56, 1 (1956).
[7] Pentru reprezentările altor tipuri de electrolit: W. J. Hamer, op. cit., p. 142—144.

Deoarece în interiorul sferei de rază a, potențialul trebuie să fie constant, se schimbă firește și expresia potențialului mediu din afara sferei, dat de ecuația (XLVI, 1—11):

$$\bar{\psi} = A\frac{e^{-\varkappa r}}{r},$$

și constanta A trebuie recalculată. Pentru aceasta să observăm că sarcina ionului central este egală și opusă sarcinii norului ionic. Dar contribuția unei porțiuni sferice, dQ_e cuprinsă între r și $r+dr$, la sarcina totală este:

$$dQ_e = \bar{\rho}\, 4\pi r^2\, dr. \qquad \text{(XLVI, 2—1)}$$

Integrînd între a și ∞ se obține întreaga sarcină:

$$-z_j e_0 = \int_a^\infty \bar{\rho}\, 4\,\pi r^2\, dr. \qquad \text{(XLVI, 2—2)}$$

Înlocuind în integrală densitatea $\bar{\rho}$ prin expresia sa din (XLVI, 1—6) și (XLVI, 1—9) rezultă:

$$z_j e_0 = \int_a^\infty \varepsilon\varkappa^2\, \bar{\psi}\, r^2\, dr. \qquad \text{(XLVI, 2—3)}$$

Ținînd seamă de soluția (XLVI, 1—10) integrala devine:

$$z_j e_0 = A\,\varepsilon\,\varkappa^2 \int_a^\infty r e^{-\varkappa r}\, dr.$$

Efectuînd integrala, rezultă:

$$z_j e_0 = A\,\varepsilon\, e^{-\varkappa a}(1 + \varkappa a) \qquad \text{(XLVI, 2—4)}$$

sau:

$$A = \frac{z_j\, e_0\, e^{\varkappa a}}{\varepsilon(1 + \varkappa a)}. \qquad \text{(XLVI, 2—5)}$$

Introducînd această valoare în (XLVI, 1—10) se obține potențialul mediu:

$$\bar{\psi} = \frac{z_j\, e_0\, e^{\varkappa(a-r)}}{\varepsilon a(1 + \varkappa a)}. \qquad \text{(XLVI, 2—6)}$$

Pentru $r = a$, adică la distanța diametrului ionic, potențialul $\bar{\psi}$ devine:

$$\bar{\psi} = \frac{z_j\, e_0}{\varepsilon a(1 + \varkappa a)} = \frac{z_j\, e_0}{\varepsilon a}\cdot\frac{1}{1 + \varkappa a} = \frac{z_i\, e_0}{\varepsilon a} - \frac{z_j\, e_0}{\varepsilon}\cdot\frac{\varkappa}{1 + \varkappa a}. \qquad \text{(XLVI, 2—7)}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Primul termen $\frac{z_j e_0}{\varepsilon a}$ din dreapta egalităţii reprezintă potenţialul $\bar{\psi}_a$ provenit de la ionul central, la distanţa a de la centrul acestuia. Al doilea termen :

$$\bar{\psi}_2 = -\frac{z_j e_0}{\varepsilon} \frac{\varkappa}{1 + \varkappa a} \qquad \text{(XLVI,2—8)}$$

dă valoarea potenţialului din interiorul sferei de rază a, datorat norului ionic. El se deosebeşte de (XLVI, 1—14) prin factorul $\frac{1}{1 + \varkappa a}$ care pentru $a \ll \frac{1}{\varkappa}$, adică pentru soluţii foarte diluate se reduce la unitate şi (XLVI, 2—8) se transformă în (XLVI, 1—14). Pentru soluţii concentrate, $\frac{1}{\varkappa} \ll a$ şi $\bar{\psi}_2$ ia valoarea $\frac{z_j e_0}{\varepsilon a}$: lungimea caracteristică îşi pierde influenţa comparativ cu a.

Deoarece $\bar{\psi}_2$ se deosebeşte acum de expresia sa din (XLVI, 1—14) prin factorul $\frac{1}{1 + \varkappa a}$, toate formulele din § XLVI, 1, urmează să fie multiplicate cu acest factor pentru a obţine mărimile corespunzătoare corectate. Astfel (XLVI, 1—21) devine :

$$\ln f_i = -\frac{z_i e_0^2 \varkappa}{2\varepsilon k T(1 + \varkappa a)} \qquad \text{(XLVI, 2—9)}$$

sau :

$$\log f_i = -\frac{A z_i^2 \sqrt{J}}{1 + \varkappa a} = -\frac{A z_i^2 \sqrt{J}}{1 + B a \sqrt{J}}, \qquad \text{(XLVI, 2—10)}$$

unde constanta B se poate deduce din (XVI, 1—18) :

$$B = \sqrt{\frac{8\pi^2 e_0 N}{1\,000\ \varepsilon k T}},$$

iar A are semnificarea cunoscută. Introducerea distanţei minime a dintre ioni micşorează deci $-\log f_i$ adică măreşte coeficientul propriu de activitate f_i : solicitarea spaţiului de către ioni micşorează influenţa forţelor interionice.

În figura XLVI—4 este dată dependenţa, după ecuaţia (XLVI, 2—10), dintre $-\log f$ şi $\sqrt{J}$ pentru mai multe valori ale parametrului a. Abaterea curbelor de la dreapta limită ($a = 0$) începe la concentraţii cu atît mai mici cu cît a este mai mare.

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Tot astfel, ecuația căldurii integrale de diluare devine acum:

$$\Phi = \frac{e_0^2 N}{2\varepsilon} \sum \nu_i z_i^2 \frac{1}{1 + \varkappa a} \left(1 + \frac{T}{\varepsilon} \frac{\partial \varepsilon}{\partial T}\right) \sqrt{J}, \quad \text{(XLVI, 2—11)}$$

admițînd că diametrul ionic a este independent de temperatură.

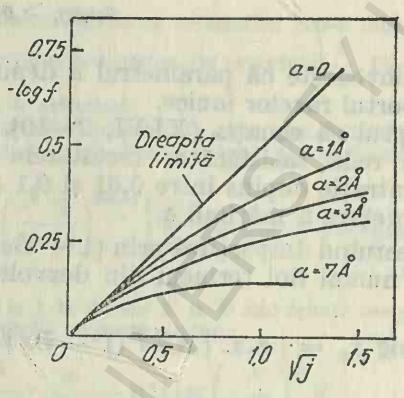


Fig. XLVI—4. — Influența parametrului a asupra coeficientului de activitate.

Pentru testarea teoriei, măsurătorile de solubilități nu mai sînt adecvate fiindcă prin prezența mai multor ioni în soluție, a nu mai poate reprezenta decît valoarea medie a parametrilor ionilor prezenți. De aceea, se face apel la măsurători crioscopice sau electrometrice.

Distanțele minime a dintre ioni nu sînt cunoscute. Utilizînd pentru a distanțele interionice rezultate din analiza cristalelor cu ajutorul razelor X, se obțin pentru f și Φ valori care nu concordă cu experiența. De aceea, se utilizează obișnuit ecuațiile pentru a deduce, din datele experimentale, parametrii a pentru care se obține cea mai bună concordanță între teorie și experiență.

O serie de contradicții cu faptele experimentale arată însă că îmbunătățirea teoriei prin introducerea parametrului a are un caracter formal, iar sensul fizic al acestuia este nesigur. În adevăr, valorile parametrului a, calculate cu ajutorul ecuației (XLVI, 2—10), pentru halogenurile alcaline și alcalino-pămîntoase, se așază în ordinea:

$$a_{LiCl} > a_{NaCl} > a_{KCl} > a_{RbCl} > a_{CsCl}$$

$$a_{MgCl_2} > a_{CoCl_2} > a_{SrCl_2} > a_{BaCl_2}$$

adică în ordinea inversă celei ce reiese din rețelele cristaline. S-a conchis din acest fapt că a reprezintă distanțe minime medii între ionii *hidratați* fiindcă concordă oarecum cu distanța calculată din mobilitățile ionilor cu ajutorul formulei lui Stokes. Ar însemna ca învelișurile de hidratare să fie puternic legate de ioni și nedeformabile la ciocniri, ceea ce este puțin probabil. Mai izbitor este faptul că din măsurătorile de căldură

integrală de diluare rezultă o ordine inversă pentru a, în acelaşi domeniu de concentraţie. Spre exemplu:

$$a_{MgCl_2} < a_{CoCl_2} < a_{SrCl_2} < a_{BaCl_2}$$

Tot din căldura integrală de diluare rezultă:

$$a_{MgSO_4} > a_{CoSO_4}$$

ceea ce dovedeşte că parametrul a depinde de natura partenerilor ionici şi de raportul razelor ionice.

Faptul că ecuaţia (XLVI, 2—10), după o ajustare a parametrului a, poate reda satisfăcător rezultatele experimentale, într-un domeniu de concentraţie cupins între 0,01 şi 0,1 mol $\cdot l^{-1}$, nu uşurează dificultatea de interpretare a mărimii a.

Efectuînd împărţirea prin $(1 + Ba\sqrt{J})$ în ecuaţia (XLVI, 2—10) şi reţinînd numai doi termeni din dezvoltare, rezultă expresia:

$$\log f_{\pm} = |z_+ z_-| A\sqrt{J}(1 - Ba\sqrt{J}) = -z_+ z_- A\sqrt{J} - B'J \qquad \text{(XLVI, 2—12)}$$

în care:

$$B' = A\,Ba. \qquad \text{(XLVI, 2—13)}$$

Pentru electroliţi 1—1 valenţi se obţine ecuaţia:

$$\log f_{\pm} = -A\sqrt{c} - B'c, \qquad \text{(XLVI, 2—14)}$$

în care c este concentraţia volumetrică. Găsită şi pe cale empirică de Brönsted[1], această ecuaţie redă cu bună aproximaţie datele măsurătorilor, ajustînd prealabil constanta B' din valori experimentale. Avînd şi avantajul de a fi simplă, ecuaţia (XLVI, 2—14) este frecvent întîlnită.

3. TEORIA LUI GRONWALL, LA MER ŞI SANDVED

În teoria lui Debye şi Hückel se admite că lucrul electric $z_i e_0 \overline{\psi}$ necesar pentru a aduce un ion în norul ionic, este cu mult mai mic decît energia termică kT, adică $z_i e_0 \overline{\psi} \ll kT$. Numai în acest caz, dezvoltarea în serie a exponenţialei din (XLVI, 1—2) putea fi oprită la primii doi termeni. Condiţia $z_i e_0 \overline{\psi} \ll kT$ este cu atît mai puţin îndeplinită cu cît sarcina $z_i e_0$ este mai mare şi constanta dielectrică ε a solventului mai mică, deoarece de fiecare dată creşte valoarea expresiei $z_i e_0 \overline{\psi}$. Soluţia devine încă mai nefavorabilă cînd parametrul a scade sub o anumită valoare. În adevăr, înlocuind potenţialul $\overline{\psi}$ prin valoarea sa din (XLVI, 1—13), se obţine pentru energia electrică valoarea maximă $\frac{z_i z_k e_0^2}{\varepsilon a}$, a fiind distanţa minimă dintre centrele ionilor i, k. Pentru un electrolit 1—1 valent şi soluţii apoase se obţine $\frac{2{,}9 \cdot 10^{-13}}{a}$ (a în Å),

[1] J. N. Brönsted, *J. Am. Chem. Soc.*, *42*, 761 (1920); *44*, 938 (1922).

valoare care pentru $a \sim 1$ Å depășește energia termică, egală cu $4 \cdot 10^{-14}$ la temperatura de 25°C. Pentru ioni de raze reduse, teoria lui Debye-Hückel își pierde exactitatea chiar și la soluții foarte diluate.

Pentru a obține alte aproximații ale teoriei lui Debye și Hückel, Gronwall, La Mer și Sandved[1] pleacă de asemenea de la ecuația (XLVI, 1—2) pentru densitatea electrică medie, pe care introducînd-o în (XLVI, 1—6), obțin:

$$\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{d\bar{\psi}}{dr}\right) = -\frac{4\pi e_0}{\varepsilon}\sum_i z_i N_i e^{-\frac{z_i e_0 \bar{\psi}}{kT}}. \qquad \text{(XLVI, 3—1)}$$

Ținînd seamă de condițiile la limită, această ecuație se transformă într-o ecuație integrală care se rezolvă prin dezvoltarea într-o serie infinită de puteri ale raportului $\frac{1}{\varepsilon}$. Din potențialul $\bar{\psi}$ astfel obținut se pot calcula coeficienții de activitate.

În prezentarea rezultatelor sînt de deosebit două cazuri, după cum electroliții sînt simetrici ($z_+ = -z_- = z$) sau nesimetrici ($z_+ \neq -z_-$). Pentru săruri de tip simetric se obține expresia:

$$\ln f = -\frac{z^2 e_0^2}{2\varepsilon kT a}\cdot\frac{x}{1+x} + \sum_{m=1}^{\infty}\left(\frac{z^2 e_0^2}{\varepsilon kTa}\right)^{2m+1}\left[\frac{1}{2}X_{2m+1}(x) - 2m Y_{2m+2}(x)\right] \qquad \text{(XLVI, 3—2)}$$

în care $x = \varkappa a$, m este un număr curent de la 1 la ∞, iar X și Y sînt funcții complicate de x. Pentru soluții apoase și temperatura de 25 °C, expresia devine:

$$-\log f = 1{,}53917\cdot\frac{z^2}{10^8 a}\cdot\frac{x}{1+x} - 0{,}15466\left(\frac{z^2}{10^8 a}\right)^3 \times \qquad \text{(XLVI, 3—3)}$$

$$\times\, 10^3\left[\frac{1}{2}X_3(x) - 2\,Y_3(x)\right] - 0{,}077206\left(\frac{z^2}{10^8 a}\right)^5 10^5 \times \left[\frac{1}{2}X_5(x) - 4\,Y_5(x)\right] - \ldots$$

Parametrul a trebuie exprimat în cm, așa că $x = 10^{-2}\varkappa \cdot 10^8\, a$ și $10^{-8}\varkappa = 0{,}3286\, z\sqrt{c}$. Funcțiile $10^3\left[\frac{1}{2}X_3(x) - 2\,Y_3(x)\right]$ și $10^5\left[\frac{1}{2}X_5(x) - 4\,Y_5(x)\right]$ au fost calculate și tabelate de Gronwall, La Mer și Sandved.

În figura XLVI—5 sînt reprezentate valorile calculate $-\log f$ în funcție de x, și deci de $\sqrt{c}$, pentru diferite valori ale parametrului a. Pentru diametre ionice mici, curbele se află deasupra dreptelor limită din teoria lui Debye și Hückel.

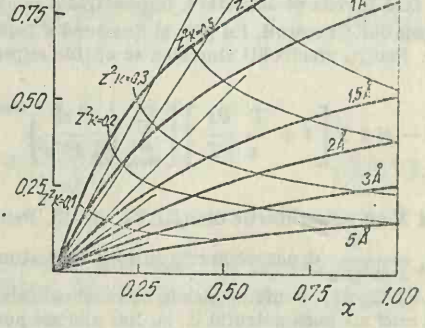


Fig. XLVI—5. — Log f în funcție de x pentru mai multe valori ale parametrului a.

[1] T. H. Gronwall, V. K. La Mer, K. Sandved, *Phys. Z.*, 29, 358 (1928).

Pentru a da o idee despre exactitatea teoriei, reproducem în tabloul XLVI—3 citeva valori experimentale şi calculate ale depresiunilor crioscopice molare ale citorva electroliţi simetrici şi nesimetrici. Totodată se dă, pentru fiecare sare, parametrul a dedus din măsurători precum şi valorile calculate în a doua aproximaţie a teoriei Debye-Hückel. Concordanţa dintre datele experimentale şi cele calculate este excelentă. În plus, în calcule a fost utilizată o singură valoare — totdeauna pozitivă — pentru parametrul a, pe cînd în aproximaţia Debye-Hückel a depinde de concentraţie şi are uneori valori negative.

TABLOUL XLVI—3

Depresiunile crioscopice molare şi parametrii a după Gronwall, La Mer şi Sandved şi după a doua aproximaţie a teoriei lui Debye şi Hückel

m_2	ΔT exp.	ΔT. calc.	a Debye-Hückel
	KNO_3; $a = 1{,}40$ Å		
0,00443	0,0161	0,0161	+ 0,54
0,01565	0,0558	0,0555	+ 2,10
0,03874	0,1343	0,1336	+ 0,92
0,05766	0,1960	0,1959	+ 0,40
0,12270	0,4017	0,4019	+ 0,56
	$ZnSO_4$; $a = 3{,}60$ Å		
0,000399	0,001387	0,001377	— 3,60
0,001081	0,00350	0,00353	— 7,83
0,005160	0,01499	0,01495	— 2,46
0,01391	0,03701	0,03717	— 1,99
	K_2SO_4; $a = 3{,}6$ Å		
0,001	0,00526	0,00517	— 10,7
0,005	0,02565	0,02562	+ 2,39
0,01	0,05005	0,05002	+ 2,96
	$BaCl_2$; $a = 3{,}4$ Å		
0,001	0,00531	0,00527	
0,004	0,02048	0,02030	
0,01	0,05000	0,04992	

Experienţa a arătat că parametrul a din teoria lui Gronwall, La Mer şi Sandved, nu depinde sensibil de temperatură, iar valorile sale sînt, în multe cazuri, foarte apropiate de distanţele ionilor din reţelele cristaline. Urmează deci că a reprezintă distanţa minimă dintre ionii puri, fără înveliş de solvatare, impenetrabil la apropierea ionilor.

Teoria lui Gronwall, La Mer şi Sandved a fost extinsă şi la evaluarea căldurii integrale de diluare. Pentru electroliţi simetrici se obţine expresia :

$$\Phi = -NkT\left[1 + \frac{T}{\varepsilon}\frac{\partial \varepsilon}{\partial T}\right]\left[\sum_{m=0}^{\infty}\left(\frac{z^2 e_0^2}{\varepsilon kTa}\right)^{2m+1} X_{2m+1}(x) - \frac{z^2 e_0^2}{\varepsilon kTa}\right] \text{ ergi}\cdot\text{mol}^{-1}, \qquad \text{(XLVI, 3—4)}$$

în care x şi X au semnificările din (XLVI, 3—2). Pentru diluţii mari, X_3, X_5 nu se pot neglija faţă de $X_1 = \frac{1}{1+x}$ deoarece aceste funcţii tind atunci spre zero şi expresia (XLVI, 3—4) ia forma (XLVI, 2—11). Pentru concentraţii mai ridicate, termenii X_3, X_5... iau valori importante şi la valori mici ale parametrului a, au loc abateri pozitive de la dreapta limită care în a doua aproximaţie a lui Debye-Hückel nu puteau fi obţinute decît atribuind valori negative parametrului a.

În figura XLVI—6 sînt reprezentate curbele care dau dependența dintre Φ și $\sqrt{c}$, calculate cu ajutorul ecuației (XLVI, 3—4) precum și valorile experimentale pentru $CaSO_4$ și $MgSO_4$. Mersul curbei corespunzătoare le redă destul de bine.

Cu toate avantajele sale, teoria lui Gronwall, La Mer și Sandved, pentru a reda rezultatele măsurătorilor la $J \sim 0{,}1$ molar, trebuie să introducă parametrii a improbabil de mici, ceea ce dovedește că singura dimensiune a ionilor nu este suficientă pentru a extinde teoria la soluții concentrate sau constante dielectrice mici.

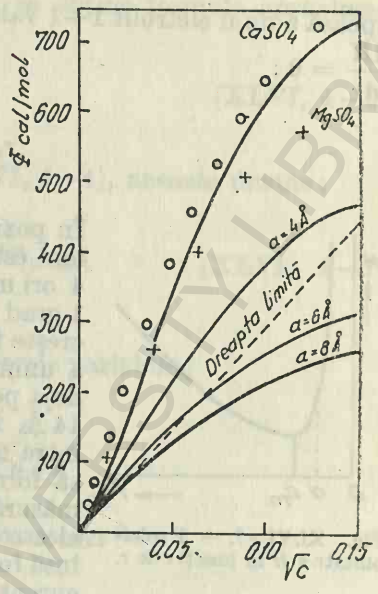


Fig. XLVI—6. — Dependența căldurii de diluare de $\sqrt{j}$ pentru $CaSO_4$ și $MgSO_4$.

4. TEORIA LUI BJERRUM A ASOCIAȚIEI IONILOR

S-a menționat în § XLVI, 2 că în soluții concentrate, în care $\varkappa a \gg 1$, lungimea caracteristică $\varkappa$ își pierde semnificarea comparativ cu distanța minimă dintre ioni, a. Influența acesteia poate fi descrisă admițînd că odată cu scăderea sa, crește probabilitatea ca ionii cu sarcini opuse să se apropie la distanță mai mică decît cea calculată din repartiția sarcinilor în norul ionic, după aproximația Debye-Hückel. Bjerrum[1] a denumit ionii aflați la distanță inferioară unei distanțe minime r_{min}, „perechi de ioni asociați" și a elaborat o teorie a asociației ionilor care, aplicînd legea acțiunii maselor, ocolește integrarea ecuației (XLVI, 3—1) și totuși, poate reda rezultatele experimentale tot așa de bine ca și teoria lui Gronwall, La Mer și Sandved.

Pentru a calcula distanța minimă r_{min} se determină probabilitatea H de apropiere a unui ion de specia i, de un al doilea ion, cu sarcină opusă, j, în interiorul unei pături sferice la distanța cuprinsă între r și $r + dr$ de la centrul ionului j. Această probabilitate este dată de expresia :

$$H = N_i \, 4\pi \, r^2 \, e^{-\frac{U}{kT}}, \qquad \text{(XLVI, 4—1)}$$

în care :

$$U = \frac{z_i \, z_j \, e_0^2}{\varepsilon r} \qquad \text{(XLVI, 4—2)}$$

și reprezintă energia potențială a celor doi ioni. În figura XLVI—7 este reprezentată schematic probabilitatea H, în funcție de r, pentru soluția

[1] N. Bjerrum, *Ergebn. exakt. Naturwiss.*, 5, 125 (1926).

apoasă a unui eletrolit 1—1 valent. Poziţia de minim corespunde condiţiei $\frac{dH}{dr} = 0$:

$$r_{min} = \frac{z_i z_j e_0^2}{2\varepsilon kT} . \qquad \text{(XLVI, 4—3)}$$

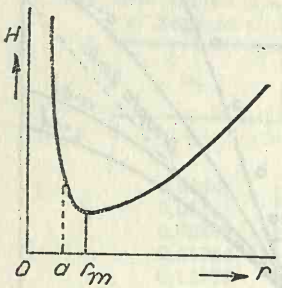


Fig. XLVI—7. — Probabilitate a H în funcţie de r.

În poziţia de minim, energia potenţială a celor 2 ioni este, potrivit ecuaţiei (XLVI, 4—2), 2 kT, de 4 ori mai mare decît energia cinetică medie de pe 1 grad de libertate. Pentru distanţe r mai mici, ea creşte foarte repede. În soluţie apoasă, la 18 °C, a unui electrolit 1—1 valent $r_{min} = 3{,}52$ Å dar deja pentru electroliţi 2—2 valenţi ea ajunge la 14 Å. De aici rezultă că electroliţii 1—1 valenţi între ai căror ioni distanţa trece de 3,5Å nu tind să formeze asociaţii ionice şi urmează în mare măsură aproximaţia Debye-Hückel. În soluţiile electroliţilor 2—2 valenţi asociaţia ionilor devine însă foarte probabilă fiindcă parametrul a rămîne curent sub 14 Å. Din (XLVI, 4—3) mai rezultă că scăderea constantei dielectrice favorizează de asemenea asocierea.

Pentru dezvoltarea teoriei, Bjerrum presupune că toate perechile de ioni cu distanţe interionice mai mici decît r_{min} sînt asociate şi nu mai contribuie la interacţiile ionice. În urma asocierii are loc deci o micşorare a coeficientului mediu de activitate şi o abatere pozitivă a curbei $-\log f_{\pm}$ de la dreptele limită, aşa cum rezultă din datele experimentale pentru valori mici ale parametrului a.

Pentru evaluarea gradului de asociaţie $1 - \beta$, Bjerrum aplică legea acţiunii maselor la echilibrul dintre ionii liberi şi asociaţi, tratîndu-i pe aceştia din urmă ca molecule nedisociate. Mărimea $1-\beta$ se obţine integrînd ecuaţia (XLVI, 4—1) între limitele r_{min} şi a. Pentru un electrolit 1—1 valent unde $N_i = \frac{cN}{1\,000}$ rezultă:

$$1 - \beta = \frac{4\pi N}{1\,000} c \int_{r_{min}}^{a} e^{-\frac{U}{kT}} r^2 \, dr. \qquad \text{(XLVI, 4—4)}$$

Aplicînd legea acţiunii maselor fenomenului de asociere:

$$C^+ + A^- \rightleftarrows CA$$

se obţine ecuaţia:

$$\frac{\beta^2 f^2 c}{1 - \beta} = K_c , \qquad \text{(XLVI, 4—5)}$$

în care f este coeficientul mediu de activitate al ionilor liberi; coeficientul de activitate al perechilor de ioni este luat egal cu unitatea. Pentru un

grad de asociație redus, $\beta \to 1$ și la fel f; se obține formula aproximativă:

$$1 - \beta \sim \frac{c}{K_c}. \qquad \text{(XLVI, 4—6)}$$

Introducînd acest rezultat în expresia (XLVI, 4—4), aceasta devine:

$$\frac{1}{K_c} = \frac{4\pi N}{1\,000} \int_{r_{min}}^{a} e^{-\frac{U}{kT}} r^2 \, dr. \qquad \text{(XLVI, 4—7)}$$

Integrarea este ușurată introducînd următoarele variabile:

$$y = \frac{e_0^2}{\varepsilon r kT}, \qquad b = \frac{e_0^2}{\varepsilon a kT}.$$

Ținînd seamă și de (XLVI, 4—2), integrala ia forma:

$$\int_{r_{min}}^{a} e^{-\frac{U}{kT}} r^2 \, dr = \left(\frac{e_0^2}{\varepsilon kT}\right)^3 \int_2^b e^y y^{-4} \, dy. \qquad \text{(XLVI, 4—8)}$$

Integrala:

$$\int_2^{by} e^y y^{-4} \, dy = Q(b) \qquad \text{(XLVI, 4—9)}$$

a fost calculată de Bjerrum pentru diferite valori ale lui b adică pentru diferiți parametri a. Din ecuațiile (XLVI, 4—7) și (XLVI, 4—9) rezultă, pentru un grad de disociație redus:

$$\frac{1}{K_c} = \frac{4\pi N}{1\,000} \left(\frac{e_0^2}{\varepsilon kT}\right)^3 Q(b). \qquad \text{(XLVI, 4—10)}$$

Introducînd acest rezultat în (XLVI, 4—5) se obține expresia generală a unui grad de disociație avansat:

$$\frac{1 - \beta}{\beta^2} = f^2 c \frac{4\pi N}{1\,000} \left(\frac{e_0^2}{\varepsilon kT}\right)^3 Q(b). \qquad \text{(XLVI, 4—11)}$$

În tabloul XLVI—4 este dat gradul de asociație al electroliților 1—1 valenți în soluții apoase, calculat de Bjerrum pentru temperatura de 18°C. Se vede cum $1 - \beta$ crește repede cînd a scade sub 2 Å.

Curbele care dau valorile $-\log f$ sînt asemănătoare curbelor din figura XLVI—5, obținute din teoria lui Gronwall, La Mer și Sandved.

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

TABLOUL XLVI—4

Gradul de asociaţie al electroliţilor 1—1 valenţi, la 18°C

Distanţa minimă a, Å	Concentraţia, mol·l^{-1}						
	0,0001	0,0005	0,001	0,005	0,01	0,05	0,1
2,82	0	0	0	0,002	0,005	0,017	0,029
2,35	0	0	0,001	0,004	0,008	0,028	0,048
1,76	0	0	0,001	0,007	0,012	0,046	0,072
1,01	0	0,002	0,004	0,016	0,030	0,105	0,163
0,70	0,001	0,006	0,011	0,048	0,083	0,240	0,336
0,47	0,027	0,106	0,177	0,418	0,529	0,740	0,804

Parametrii a păstrează şi în teoria lui Bjerrum numai valori pozitive şi concordă, în cele mai multe cazuri, cu parametrii calculaţi de Gronwall, La Mer şi Sandved.

Bjerrum a extins teoria asociaţiei ionilor la electroliţi polivalenţi şi nesimetrici, pentru care r_{min} are valori mult mai mari.

5. SOLUŢII CONCENTRATE DE ELECTROLIŢI

Teoriile prezentate mai înainte sînt valabile pentru soluţii diluate de electroliţi. Inaplicabilitatea lor la soluţii concentrate ($J > 0{,}1$) se caracterizează, în primul rînd, prin creşterea intensă a coeficienţilor de activitate cu concentraţia, care după ce trec printr-un minim ajung uneori la valori supraunitare : fig. XLVI—8. Faptul este semnificativ deoarece majoritatea corecţiilor aduse acestor teorii au ca efect micşorarea coeficienţilor de activitate. Creşterea coeficienţilor de activitate cu concentraţia soluţiilor oglindeşte fenomene noi care depăşesc influenţele admise mai înainte (sarcina electrică şi dimensiunile ionilor).

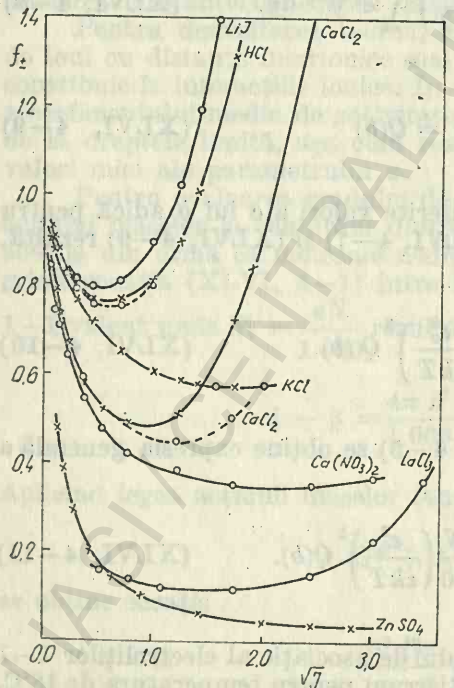


Fig. XLVI—8. — Coeficienţii de activitate în soluţii concentrate de electroliţi tari.

Deja Bjerrum [1] a arătat că în urma hidratării ionilor, fracţia molară a acestora se măreşte şi coeficienţii de activitate măsuraţi nu mai corespund fracţiei molare calculate. Fenomenul este, evident, deosebit de accentuat în soluţiile concentrate.

Formarea hidraţilor este concepută ca reacţie chimică şi moleculele de apă, legate chimic în hidraţii formaţi. Pentru a evalua efectele hidratării asupra coeficienţilor de activitate

[1] N. Bjerrum, *Z. anorg. Chem.*, **109**, 275 (1920).

să însemnăm cu n_1^0 numărul inițial de moli-gram de solvent și cu h indicele de hidratare, adică numărul de moli-gram de solvent legat de un mol de electrolit. Dacă soluția conține n_2 moli-gram de electrolit, atunci:

$$x_2 = \frac{n_2}{n_1^0 + n_2}$$

este fracția molară în absența fenomenului de hidratare. În urma hidratării însă, adevărata fracție molară $x_{2(h)}$ a electrolitului devine:

$$x_{2(h)} = \frac{n_2}{n_1^0 - hn_2 + n_2} = \frac{x_2}{1 - hx_2}. \qquad \text{(XLVI, 5—1)}$$

Ținînd seamă de definiția coeficientului de activitate, se poate scrie succesiv:

$$f_{2(h)} = \frac{a_2}{x_{2(h)}} = \frac{a_2(1 - hx_2)}{x_2} = f_2(1 - hx_2) \sim f_2\left(1 - \frac{h}{55{,}5}\right), \qquad \text{(XLVI, 5—2)}$$

a_2 fiind activitatea electrolitului, $f_{2(h)}$ coeficientul real de activitate, iar f_2 coeficientul de activitate necorectat. În paranteză fracția molară a fost înlocuită, pentru soluțiile apoase, prin raportul $\frac{c_2}{55{,}5}$ în loc de $\frac{c_2}{55{,}5 + c_2}$. Pentru un electrolit 1—1 valent:

$$\ln f_{\pm(h)} = \ln f_{\pm} + \ln\left(1 - \frac{h}{55{,}5}c\right) \sim \ln f_{\pm} - \frac{h}{55{,}5}c, \qquad \text{(XLVI, 5—3)}$$

unde cantitatea $\frac{h}{55{,}5}c$ a fost socotită mică față de unitate. Coeficientul de activitate măsurat este deci mai mare decît coeficientul real $f_{\pm(h)}$, iar diferența lor crește liniar cu concentrația.

Aplicînd legea acțiunii maselor echilibrului de hidratare:

$$1 \text{ mol electrolit}_{\text{nehidr.}} + h \text{ moli } H_2O \rightleftarrows 1 \text{ mol electrolit}_{\text{hidrat.}}$$

se obține relația:

$$\frac{a_{2(h)}}{a_2\, a_1^h} = K, \qquad \text{(XLVI, 5—4)}$$

în care punînd, după propunerea lui Lewis, $K = 1$, rezultă:

$$a_2 = a_{2(h)}\, a_1^{-h}. \qquad \text{(XLVI, 5—5)}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

În prima aproximaţie, $a_1 \sim x_1 = 1 - x_2$ şi deci:

$$a_2 = a_{2(h)}\ (1 - x_2)^{-h}. \qquad \text{(XLVI, 5—6)}$$

Dezvoltînd $(1 - x_2)^{-h}$ dup formula binomului şi neglijînd termenii care conţin puteri superioare ale fracţiei molare x_2 se obţin succesiv:

$$a_2 = \frac{a_{2(h)}}{1 - h\,x_2} = \frac{f_{2(h)}\,x_{2(h)}}{1 - h\,x_2}\,. \qquad \text{(XLVI, 5—7)}$$

Introducînd expresia fracţiei molare din (XLVI, 5—1) rezultă:

$$a_2 = \frac{x_2}{(1 - h\,x_2)^2}\,f_{2(h)} \qquad \text{(XLVI, 5—8)}$$

sau:

$$f_2 = \frac{a_2}{x_2} = \frac{f_{2(h)}}{(1 - h\,x_2)^2} \sim f_{2(h)}\,\frac{1}{1 - 2\,h x_2}\,. \qquad \text{(XLVI, 5—9)}$$

Logaritmînd se obţine:

$$\ln f_2 = \ln f_{2(h)} - \ln\,(1 - 2\ h\,x_2). \qquad \text{(XLVI, 5—10)}$$

Pentru electroliţi 1—1 valenţi:

$$\ln f_{\pm} \sim \ln f_{\pm(h)} + 2\,h\,x_2 \sim \ln f_{\pm(h)} + \frac{2h}{55{,}5}c. \qquad \text{(XLVI, 5—11)}$$

Ecuaţia obţinută conţine două corecţii: una datorată modificării fracţiei molare a electrolitului ca urmare a hidratării, iar cealaltă datorată reversibilităţii fenomenului de hidratare. În soluţii concentrate aceste efecte predomină faţă de influenţa interacţiilor ionice. Presupunînd că formula limită a lui Debye şi Hückel este aplicabilă şi la concentraţii mari, se poate evalua $f_{\pm(h)}$; din valorile experimentale ale coeficientului aparent de activitate $f_{\pm}$ se poate deduce, cu ajutorul ultimei ecuaţii, indicele de hidratare h. Valorile obţinute prin această metodă concordă cu cele obţinute pe alte căi.

Hückel [1] a încercat să raporteze creşterea coeficienţilor de activitate a electroliţilor din soluţiile concentrate la modificarea proprietăţilor dielectrice ale solventului. În ciuda complicaţiei fenomenelor din imediata vecinătate a ionilor, se poate ţine seama de influenţa modificării constantei dielectrice cu concentraţia adăugînd un termen proporţional cu J ecuaţiei (XLVI, 2—10). Se obţine astfel:

$$-\log f_{\pm} = \frac{|z_+ z_-|\,A\sqrt{J}}{1 + Ba\sqrt{J}} - C\,J. \qquad \text{(XLVI, 5—12)}$$

---

[1] E. Hückel, *Phys. Z.*, 26, 93 (1925).

Constantele a și C trebuie ajustate cerințelor datelor experimentale. Așa cum reiese din figura XLVI—9, care se referă la soluțiile concentrate de NaCl, ecuația precedentă redă cu mare acuratețe datele experimentale. Punctele marcate prin săgeți au servit la evaluarea constantelor pentru care rezultă $a = 2{,}35$ Å și $C = 0{,}0445$. Dreapta limită și curba obținută în a doua aproximație din teoria lui Debye și Hückel sînt trasate punctat.

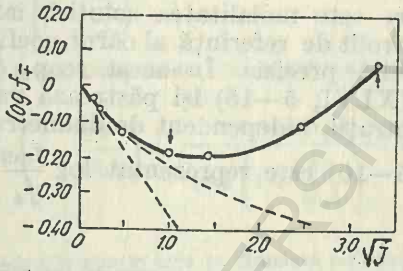


Fig. XLVI—9. — Coeficienții de activare $f_\pm$ ai NaCl în funcție de $\sqrt{J}$.

Pe cînd primul termen din ecuația (XLVI, 5—12) oglindește interacțiile ionice de atracție, constanta empirică C conține toți ceilalți parametri care pot exercita influență asupra coeficientului de activitate: dependența constantei dielectrice de concentrație, o eventuală disociație incompletă precum și toate fenomenele cuprinse sub denumirea de „interacții van der Waals", cărora trebuia să li se atribuie și forțele de repulsie care se dezvoltă la apropierea ionilor. De aceea, s-a propus să se trateze termenul al doilea din ecuația (XLVI, 5—12) ca o corecție de volum, în analogie cu covolumul b din ecuația lui van der Waals pentru gazele reale. Atribuindu-i dimensiunea unui volum, termenul al doilea din (XLVI, 5—12) poate fi exprimat în funcție de parametrul a, care intră și în primul „termen Debye-Hückel". Se obține astfel o expresie a coeficientului de activitate cu un singur parametru ajustabil a, care pentru electroliții 1—1 valenți este de forma:

$$-\log f_\pm = \frac{A\sqrt{c}}{1 + Ba\sqrt{c}} - 2{,}20626 \cdot 10^{-3}\, a^3\, c - 2{,}62692 \cdot 10^{-6}\, a^6\, c^2. \qquad \text{(XLVI, 5—13)}$$

Ecuația redă fidel rezultatele experimentale într-un domeniu larg de concentrații.

Potrivit ecuației (XLVI, 5—12), coeficienții de activitate f_1, f_2 a doi electroliți cu același tip de valență și același parametru a, satisfac relația:

$$\log \frac{f_1}{f_2} = (C_1 - C_2)\, J = k\, J, \qquad \text{(XLVI, 5—14)}$$

C_1 şi C_2 fiind valorile constantei C pentru fiecare din electroliţi. Pe baza unui bogat material experimental, Åkerlöf[1] şi colaboratorii au arătat că această ecuaţie poate fi înlocuită prin relaţia empirică :

$$\log \frac{f_B}{f_2} = k\, m, \qquad \text{(XLVI, 5—15)}$$

în care m este molalitatea soluţiei, iar f_B coeficientul de activitate al unui electrolit de referinţă al cărui coeficient de activitate este cunoscut cu deosebită precizie. În acest scop, Akerlöf a ales acidul clorhidric. Ecuaţia (XLVI, 5—15) îşi păstrează valabilitatea într-un larg domeniu de concentraţii, independent de diametrul ionic al electroliţilor. În figura (XLVI, 5—10) este reprezentat $\log \frac{f_{HCl}}{f_\pm}$, pentru mai mulţi electroliţi

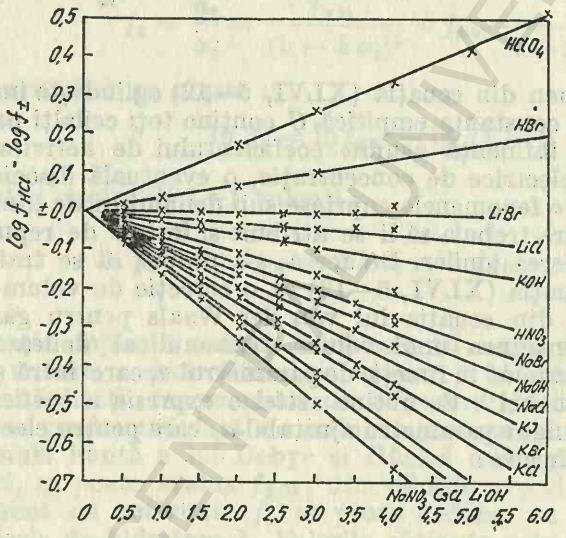


Fig. XLVI—10. — Log $\frac{f_{HCl}}{f_\pm}$ în funcţie de c pentru cîţiva electroliţi 1—1 valenţi.

1—1 valenţi, în funcţie de concentraţie care ajunge pînă la 6 m. Relaţia se aplică şi la electroliţi polivalenţi precum şi la amestecuri de electroliţi. Pentru un electrolit din amestec, log f creşte liniar cu concentraţia sa, dacă tăria ionică a soluţiei rămîne constantă.

În ultimele decenii au fost elaborate ecuaţii semiempirice care redau cu mare acurateţe coeficienţii de activitate ai soluţiilor concentrate ale electroliţilor tari. O asemenea ecuaţie a fost formulată de Glueckauf[2]. În acest scop, coeficientul de activitate $f_\pm$ este desfăcut în două

[1] G. Akerlöf, H. C. Thomas, *J. Amer. Chem. Soc.*, **50**, 593 (1954); G. Akerlöf, *J. Am. Chem. Soc.*, **50**, 1439 (1934); G. Akerlöf, H. E. Turck, *J. Am. Chem. Soc.*, **56**, 1875 (1934).

[2] W. J. Hamer, op. cit., p. 97, articolul întocmit de E. Glueckauf.

componente : o componentă electrică $f^{el.}$ și una statistică f^s (datorată hidratării ionilor). Pentru un electrolit 1—1 valent, componenta electrică este dată de expresia :

$$\log f^{el.} = - \frac{0{,}509\sqrt{m}}{1 + \alpha\sqrt{m}} + X_m, \qquad \text{(XLVI, 5—16)}$$

în care $\alpha = Ba$ iar X_m, este o corecție empirică dată de relația :

$$X_{(m)} = - \frac{0{,}05\ m^2}{\left(1 + \frac{m}{2}\right)^2}, \qquad \text{(XLVI, 5—17)}$$

care ia valori mari de la concentrații 0,1 m în sus. Componenta statistică f^s este mai complicată :

$$\log f^s = \frac{h - \nu}{\nu} \ln\left(1 + \frac{mr}{55{,}5}\right) - \frac{h}{\nu} \ln\left(1 - \frac{mr}{55{,}5}\right) + \frac{mr(r + h - \nu)}{55{,}5\left(1 + \frac{mr}{55{,}5}\right)}, \qquad \text{(XLVI, 5—18)}$$

în care h este indicele de hidratare, ν numărul ionilor în care se disociază molecula de electrolit, r volumul molar aparent al electrolitului (la $m=1$) împărțit prin volumul molar al apei. Suma $\log f^{el.} + \log f^s$ este egală cu $\log f_\pm$.

Experiența a arătat că începînd de la o anumită concentrație, componenta electrică $f^{el.}$ poate fi înlocuită prin funcția $Km^{1/3}$. În acest caz :

$$\log f_\pm = - K\ m^{1/3} + \log f^s. \qquad \text{(XLVI, 5—19)}$$

Ecuația redă cu o uimitoare precizie coeficienții de activitate ai soluțiilor de electroliți 1—1, valenți.

Utilizarea unei funcții de rădăcina cubică, pentru redarea coeficienților de activitate, a fost sugerată de Bjerrum[1] încă din 1918 pentru soluții foarte diluate și extinsă [2] în 1920 la soluții concentrate. Purtînd, într-un sistem de două axe rectangulare, $\log f_\pm$ în funcție de $c^{1/3}$, se obține, pentru soluțiile apoase ale electroliților 1—1 valenți, o dreaptă începînd de la $c = 0{,}001$ mol $\cdot l^{-1}$. În figura XLVI—11 este ilustrată această

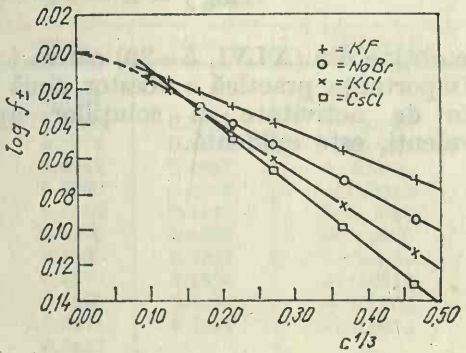


Fig. XLVI—11. — Log $f_\pm$ în funcție de $c^{1/3}$ pentru cîțiva electroliți 1—1 valenți.

[1] N. Bjerrum, *Z. Elektrochem.*, **24**, 321 (1918).
[2] N. Bjerrum, *Z. anorg. Chem.*, **109**, 275 (1920).

comportare pentru cîţiva electroliţi de acest tip. Coeficienţii lor de activitate pot fi reprezentaţi deci prin ecuaţii de forma :

$$\log f_{\pm} = a - b\, c^{1/3}, \qquad \text{(XLVI, 5—20)}$$

în care a şi b sînt constante. În tabloul XLVI—5 sînt date valorile acestor constante[1] pentru mai mulţi electroliţi 1—1 valenţi.

TABLOUL XLVI—5

Constantele a,b pentru soluţiile apoase ale unor electroliţi 1—1 valenţi la 25 °C

Electrolitul	a	b	Domeniul
KF	0,0041	0,159	0,001 — 0,1
NaI	0,0041	0,193	0,001 — 0,02
NaBr	0,0067	0,013	0,001 — 0,1
LiBr	0,0071	0,222	0,001 — 0,05
KI	0,0067	0,228	0,001 — 0,05
$LiNO_3$	0,0084	0,236	0,001 — 0,05
HCl	0,0091	0,243	0,001 — 0,05
NaCl	0,0096	0,244	0,001 — 0,1
HNO_3	0,0104	0,256	0,001 — 0,05
KBr	0,0109	0,258	0,001 — 0,1
$NaNO_3$	0,0122	0,262	0,001 — 0,05
KCl	0,0122	0,267	0,001 — 0,1
LiCl	0,0109	0,272	0,001 — 0,02
RbCl	0,0150	0,278	0,005 — 0,02
CsCl	0,0229	0,330	0,005 — 0,1

În coloana a treia sînt indicate domeniile de concentraţie în care ecuaţia (XLVI, 5—20) îşi păstrează valabilitatea.

Experienţa a arătat că pentru concentraţii superioare duce la rezultate acceptabile ecuaţia :

$$\log f = a - b\, c^{1/3} + S\, c^{4/3}, \qquad \text{(XLVI, 5—21)}$$

care se obţine din (XLVI, 5—20) căreia i se adaugă termenul $S\, c^{4/3}$.

Importanţa practică a acestor două ecuaţii pentru evaluarea coeficienţilor de activitate ai soluţiilor apoase ale electroliţilor tari 1—1 valenţi, este evidentă.

[1] W. J. Hamer, op. cit., p. 120, articolul întocmit de H. S. Frank şi P. I. Thompson.

BCU IAŞI CENTRALA UNIVERSITY LIBRARY

Capitolul XLVII

SOLUȚII SOLIDE

Noțiunea de *soluție solidă* a fost introdusă de van t'Hoff[1]. Sub această denumire se înțelege un amestec solid de compoziție variabilă, care supus analizei cu ajutorul celor mai fine metode optice se dovedește perfect *omogen*. Soluțiile solide pot fi împărțite în soluții *amorfe* și *cristaline*. Soluțiile solide amorfe sînt asemănătoare amestecurilor lichide de mare viscozitate și studiul lor nu aduce elemente noi la cunoașterea amestecurilor și soluțiilor. Soluțiile cristalizate, numite de asemenea *cristale mixte*, ridică probleme privind încadrarea particulelor componentelor în rețeaua cristalină a soluției și legătura dintre proprietățile soluției (volum, presiune, compoziție, ...) și proprietățile componentelor sale.

Primul complex de probleme formează obiectul unei părți din paragraful XXIII, 4 : *fenomene de ordine dezordine* [2]. Rămîne să prezentăm în cele ce urmează, numai proprietățile generale ale amestecurilor cristaline.

1. VOLUMUL CRISTALELOR MIXTE ÎN FUNCȚIE DE COMPOZIȚIE

Variația de volum a cristalelor mixte cu presiunea și temperatura este foarte redusă și nu prezintă importanță. Dar variația volumului cu compoziția prezintă oarecare interes. Din tabloul XLVII—1 reiese că

TABLOUL XLVII—1

Volumul amestecurilor mixte de $(NH_4)_2SO_4$ *și* K_2SO_4 *în funcție de compoziție*

Compoziția în procente gravimetrice		Volumele specifice cm³		
$(NH_4)_2SO_4$	K_2SO_4	exper.	calc.	Diferența
0	100	0,3751	—	—
5,45	94,55	0,3885	0,3855	+ 0,0030
8,33	91,67	0,3879	0,3906	— 0,0026
15,03	84,97	0,4042	0,4037	+ 0,0005
18,45	81,55	0,4080	0,4098	— 0,0018
20,55	79,45	0,4112	0,4138	— 0,0026
26,47	73,53	0,4270	0,4250	+ 0,0020
29,30	70,70	0,4305	0,4307	— 0,0002
42,67	57,33	0,4572	0,4556	+ 0,0016
65,35	34,65	0,4990	0,4988	+ 0,0002
83,37	16,63	0,5311	0,5324	— 0,0013
100	0	0,5637	—	—

[1] J. H. VAN t'HOFF, *Z. phys. Chem.*, 5, 322 (1890).
[2] A se vedea de asemenea : E. A. GUGGENHEIM, op. cit., p. 101—143.

volumele specifice ale cristalului mixt [1] (coloana a treia) de $(NH_4)_2SO_4$ şi K_2SO_4 se compun aditiv din volumele specifice ale componentelor. Însemnînd cu v_1 şi v_2 volumele specifice ale componentelor şi cu x_1 şi x_2 procentele acestora în cristalul mixt, volumul specific v al acestuia este dat de relaţia :

$$v = \frac{x_1}{100} v_1 + \frac{x_2}{100} v_2. \qquad \text{(XLVII, 1—1)}$$

Cum $x_2 = 100 - x_1$, relaţia precedentă poate fi scrisă sub forma :

$$v = \frac{x_1}{100} v_1 + \frac{100 - x_1}{100} v_2. \qquad \text{(XLVII, 1—2)}$$

Diferenţele dintre valorile experimentale ale volumelor specifice ale cristalelor mixte şi cele calculate cu ajutorul acestor formule nu depăşesc erorile experimentale.

2. CĂLDURA DE AMESTECARE

Popoff şi colaboratorii [2] au studiat amănunţit căldura de amestecare a cristalelor mixte de KCl şi KBr, obţinute prin mai multe metode. Căldura de amestecare era determinată pe o cale indirectă. Se măsura mai întîi căldura de dizolvare a unui amestec mecanic din cele două săruri într-o cantitate anumită de apă. Se măsura apoi căldura de dizolvare a aceleiaşi cantităţi din cristalul mixt, de aceeaşi compoziţie, în aceeaşi cantitate de apă. Diferenţa dintre cele două călduri de dizolvare este egală cu căldura de formare a cristalului mixt.

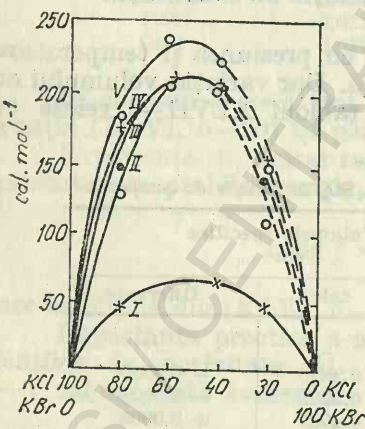


Fig. XLVII—1. — Căldura de amestecare pentru sistemul: cristal de KCl+KBr. *I*—Amestec mecanic; *II*—cristalizare rapidă: *III* — calcinarea amestecului; *IV* — cristalizare lentă; *V* — cristalizare lentă şi treptată.

În figura XLVII—1, compoziţia cristalelor mixte, exprimată în procente molare este dată în abscise. În ordonate este dată căldura de formare a unui mol de cristal mixt, în cal. Formarea cristalului mixt are loc cu absorbţie de căldură: procesul este endoterm. Amestecul mecanic este însoţit de cel mai mic efect termic. Cristalele mixte obţinute prin cristalizarea din topitură sînt cele mai perfecte şi conduc la cea mai mare căldură de formare.

Curbele din figură sînt aproape simetrice şi prezintă perfectă analogie cu cele obţinute pentru entalpia molară de exces a amestecurilor de lichide. Teoria căldurilor de amestecare privitoare la amestecurile de lichide, expusă în § XXXVII, 3, se poate extinde, firește, şi la cristalele mixte[3], pentru care ecuaţiile (XXXVII, 3—16) şi (XXXVII, 3—21) îşi păstrează întreaga valabilitate.

[1] J. W. Retgers, *Z. phys. Chem.*, 3, 497 (1889).
[2] M. M. Popoff, A. Bundel, W. Choller, *Z. phys. Chem.*, **147**, 302 (1930).
[3] J. J. van Laar, *Z. phys. Chem.*, 63, 220 (1908).

3. TENSIUNEA DE VAPORI A CRISTALELOR MIXTE

Măsurători concludente de tensiune de vapori la cristale mixte a efectuat pentru prima dată Speranski [1]. Pentru simplificarea condițiilor experimentale a fost ales mai întîi un amestec cristalin din care numai un component are tensiune considerabilă de vapori. Un asemenea caz prezintă amestecul naftalină + β-naftol. Tensiunea de vapori a acestuia din urmă este foarte mică, iar la temperaturi nu prea ridicate, este chiar neglijabilă.

Ulterior, Speranski a studiat amănunțit tensiunile de vapori ale amestecurilor : p-$C_6H_4Cl_2$ + p-$C_6H_4Br_2$ și p-C_6H_4ClBr + p-$C_6H_4Br_2$. Derivatul clorurat fiind cel mai volatil, poate fi privit ca solvent iar derivații bromurați, mult mai puțin volatili, ca substanțe dizolvate. Amestecurile diluate în derivați bromurați se prezintă ca amestecuri ideale și urmează legea lui Raoult. Pe măsură ce concentrația în derivați bromurați crește, abaterile de la legea lui Raoult se accentuează. Această comportare este ilustrată prin datele din tabloul XLVII—2, care se referă la amestecul

TABLOUL XLVII—2

Tensiunea de vapori a amestecului p-$C_6H_4Cl_2$ + p-$C_6H_4Br_2$
$P_1 = 103{,}8$; $P_2 = 190{,}0$; $T = 50{,}3°C$.

Moli p-$C_6H_4Br_2$ la 100 moli amestec x	P		
	exper.	calc.	Diferența
20,98	80,5	84,1	− 3,6
30,02	74,2	75,6	+ 1,3
49,12	66,3	57,7	+ 8,6
75,60	43,9	32,9	+ 11,0

p-$C_6H_4Cl_2$ + p-$C_6H_4Br_2$. În prima coloană este dat conținutul amestecului în derivat bromurat, exprimat în moli la 100 moli amestec. În coloana a 2-a este dată tensiunea totală de vapori a amestecului, iar în coloana a 3-a, aceeași tensiune calculată după legea lui Raoult :

$$P = \frac{(100 - x)P_1 + x\,P_2}{100}, \qquad \text{(XLVII, 1—1)}$$

x fiind procentul molar de p-$C_6H_4Br_2$. Tensiunile de vapori erau exprimate în mm unei coloane de ulei, de densitate egală cu 0,8812 $g \cdot cm^{-3}$, la 0°C. Diferența dintre datele experimentale și cele calculate (ultima coloană) cresc simțitor cînd cantitatea în p-$C_6H_4Br_2$ trece de 30 moli la 100 moli amestec ; legea lui Raoult își păstrează valabilitatea numai pentru cristale mixte cu un conținut relativ redus de derivat bromurat.

---

[1] A. Speranski, *Z. phys. Chem.*, 46, 70 (1903) ; 51, 45 (1905).

Studiul tensiunilor de vapori ale amestecului p-$C_6H_4Cl_2$ + p-$C_6H_4Br_2$ a fost reluat de Küster şi Dahmer[1]. Rezultatele obţinute sînt concentrate în figura XLVII—2. Considerînd p-$C_6H_4Cl_2$ ca solvent amestecul ascultă de legea lui Raoult; privind însă p-$C_6H_4Cl_2$ ca substanţă volatilă dizolvată, amestecul urmează legea lui Henry. Rezultatele obţinute de Küster şi Dahmer concordă în linii mari cu cele obţinute de Speranski. Tensiunile de vapori ale p-$C_6H_4Br_2$ se aşază, în general, deasupra dreptei care uneşte punctele extreme ($x = 1$, $x = 100$). Fenomenul este raportat la dezamestecarea parţială a p-$C_6H_4Br_2$ şi formarea unui amestec îmbogăţit în p-$C_6H_4Cl_2$ mai volatil, care măreşte tensiunea de vapori a sistemului.

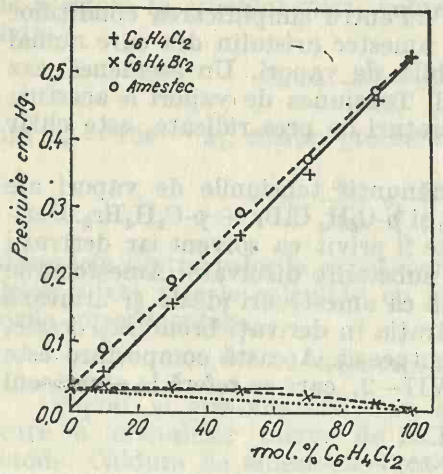


Fig. XLVII — 2. — Tensiuni de vapori ale amestecului cristalin $C_6H_4Cl_2$ + $C_6H_4Br_2$.

La amestecurile cristaline care nu urmează legea lui Raoult, tensiunile de vapori pot fi utilizate pentru evaluarea activităţilor componentelor ca şi la amestecurile de lichide.

[1] F. W. Küster, G. Dahmer, *Z. phys. Chem.*, 51, 222 (1905).

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

APENDICE I

INTEGRALA LUI POISSON

Integrala lui Poisson I se definește cu ajutorul relației:

$$I = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2}\,dx. \tag{1}$$

Pentru efectuarea acesteia, vom pune:

$$I = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-y^2}\,dy, \tag{1}'$$

astfel încît:

$$I^2 = \int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty} e^{-(x^2+y^2)}\,dx\,dy. \tag{2}$$

Trecînd la coordonate polare în plan, relația (2) se transcrie în forma:

$$I^2 = \int_0^{\infty} r e^{-r^2}\,dr \int_0^{2\pi} d\vartheta = \pi,$$

de unde:

$$I = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2}\,dx = \pi^{\frac{1}{2}}. \tag{3}$$

Ținînd seama că e^{-x^2} este o funcție pară de x, urmează că:

$$\int_0^{\infty} e^{-x^2}\,dx = \frac{\pi^{\frac{1}{2}}}{2}. \tag{4}$$

APENDICE II

EFECTUAREA INTEGRALELOR DE FORMA $\int_0^{\infty} x^p e^{-\lambda x^2}\,dx$ [1]

Integralele de forma:

$$I_p(\lambda) = \int_0^{\infty} x^p e^{-\lambda x^2}\,dx, \tag{1}$$

[1] R. D. Present, op. cit., p. 266.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

în care $\lambda > 0$, iar p este un întreg pozitiv, pot fi evaluate aplicînd procedeul integrării repetate prin părți. Pentru prima integrare, se pune : $u = x^{p-1}$; $dv = x\,e^{-\lambda x^2}\,dx$.

Integralele $I_0(\lambda)$ și $I_1(\lambda)$ pot fi evaluate după cum urmează :

$$I_0^2(\lambda) = \int_0^\infty e^{-\lambda x^2}\,dx \int_0^\infty e^{-\lambda y^2}\,dy = \int_0^\infty r e^{-\lambda r^2}\,dr \int_0^{\frac{\pi}{2}} d\varphi = \frac{\pi}{4\lambda}.$$

Rezultă

$$I_0(\lambda) = \frac{1}{2}\left(\frac{\pi}{\lambda}\right)^{1/2}. \tag{2}$$

Corespunzător,

$$I_1(\lambda) = \int_0^\infty x\,e^{-x^2}\,dx = \frac{1}{2\lambda}. \tag{3}$$

Aceste rezultate ne permit să prezentăm un alt procedeu pentru evaluarea integralelor (1). Într-adevăr, să observăm că :

$$I_2(\lambda) = -\frac{dI_0(\lambda)}{d\lambda} = \frac{1}{4\lambda}\left(\frac{\pi}{\lambda}\right)^{1/2}, \tag{4}$$

$$I_3(\lambda) = -\frac{dI_1(\lambda)}{d\lambda} = \frac{1}{2\lambda^2}, \tag{5}$$

$$I_4(\lambda) = -\frac{dI_2(\lambda)}{d\lambda} = \frac{3}{8\lambda^2}\left(\frac{\pi}{\lambda}\right)^{1/2}, \tag{6}$$

. . . . . .

$$I_{p+2}(\lambda) = -\frac{dI_p}{d\lambda}, \tag{7}$$

astfel încît pentru valorile pare ale lui p,

$$I_p(\lambda) = \frac{(p-1)(\pi\lambda)^{1/2}}{(2\lambda)^{\left(\frac{1}{2}p+1\right)}}, \tag{8}$$

iar pentru valorile sale impare,

$$I_p(\lambda) = \frac{\left[\frac{1}{2}(p-1)\right]!}{2\lambda^{\frac{1}{2}(p+1)}}. \tag{9}$$

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

APENDICE III

INTEGRALE EULERIENE[1]

Integralele euleriene de speța întîia, $B(p, q)$, și de speța a doua, $\Gamma(p)$, se definesc cu ajutorul relațiilor:

$$B(p, q) = \int_0^1 x^{p-1} (1 - x)^{q-1} \, dx, \tag{1}$$

$$\Gamma(p) = \int_0^\infty x^{p-1} e^{-x} \, dx. \tag{2}$$

Dacă în relația (1) se operează schimbarea de variabilă:

$$x = 1 - y,$$

rezultă:

$$B(p, q) = B(q, p). \tag{3}$$

Operînd acum în (1) o altă schimbare de variabilă,

$$x = z^2,$$

se obține:

$$B(p, q) = 2 \int_0^1 z^{2p-1} (1 - z^2)^{q-1} \, dz,$$

care, pentru

$$z = \sin \varphi,$$

devine:

$$B(p, q) = 2 \int_0^{\frac{\pi}{2}} \sin^{2p-1}\varphi \cos^{2q-1}\varphi \, d\varphi. \tag{4}$$

Cu ajutorul unei prime integrări prin părți, punînd $u = x^{p-1}$ și $dv = e^{-x} \, dx$, funcția $\Gamma(p)$ definită prin relația (2) poate fi adusă la forma echivalentă:

$$\Gamma(p) = (p - 1) \, \Gamma(p - 1). \tag{5}$$

Operînd în continuare integrări succesive prin părți, rezultă:

$$\Gamma(p) = (p - 1)\,!. \tag{6}$$

---

[1] J. R. Partington, op. cit., p. 72.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Pentru $x = y^2$, relația (2) ia forma echivalentă :

$$\Gamma(p) = 2\int_0^\infty y^{2p-1}\, e^{-y^2}\, dy. \tag{7}$$

În mod analog,

$$\Gamma(q) = 2\int_0^\infty x^{2q-1}\, e^{-x^2}\, dx. \tag{8}$$

Efectuînd acum produsul $\Gamma(p)\,\Gamma(q)$ și trecînd la coordonatele polare în plan, r și φ ($x = r\cos\varphi$, $y = r\sin\varphi$), se obține :

$$\Gamma(p)\,\Gamma(q) = \Gamma(p+q)\,B(p, q). \tag{9}$$

Integrala $\int_0^{\frac{\pi}{2}} \sin^m\varphi \cos^n\varphi\, d\varphi$ poate fi acum evaluată cu ușurință dacă se pune :

$$m = 2p - 1 \tag{10}$$

și

$$n = 2q - 1. \tag{11}$$

Cu aceste substituții, integrala ia forma :

$$\int_0^{\frac{\pi}{2}} \sin^m\varphi \cos^n\varphi\, d\varphi = \int_0^{\frac{\pi}{2}} \sin^{2p-1}\varphi \cos^{2q-1}\varphi\, d\varphi = \frac{1}{2} B(p, q). \tag{12}$$

Avînd în vedere relațiile (9), (10) și (11), relația (12) devine :

$$\int_0^{\frac{\pi}{2}} \sin^m\varphi \cos^n\varphi\, d\varphi = \frac{1}{2} \frac{\Gamma\left(\frac{m+1}{2}\right)\Gamma\left(\frac{n+1}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{m+n}{2}+1\right)}. \tag{13}$$

Particularizarea relației (13) pentru $n = 0$, conduce la :

$$\int_0^{\frac{\pi}{2}} \sin^m\varphi\, d\varphi = \frac{1}{2} \frac{\Gamma\left(\frac{m+1}{2}\right)\Gamma\left(\frac{1}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{m}{2}+1\right)}. \tag{14}$$

Pentru evaluarea unor factoriale fracționare, să punem în relația (9) $p = q = \frac{1}{2}$ și să operăm integrările. Se obține astfel :

$$\Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = \pi^{\frac{1}{2}}. \tag{15}$$

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Ținînd seama de acest rezultat și de relația (5), urmează că :

$$\Gamma\left(\frac{3}{2}\right) = \frac{1}{2}\,! = \frac{1}{2}\Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = \frac{\pi^{1/2}}{2}, \tag{16}$$

$$\Gamma\left(\frac{5}{2}\right) = \frac{3}{2}\,! = \frac{3}{2}\Gamma\left(\frac{3}{2}\right) = \frac{3}{4}\pi^{1/2}, \tag{17}$$

etc...

APENDICE IV

VOLUMUL UNEI SFERE ÎNTR-UN SPAȚIU CU n DIMENSIUNI [1]

Să calculăm volumul unei sfere n dimensionale de rază r ce se definește prin inegalitatea :

$$x_1^2 + x_2^2 + \ldots + x_n^2 \leqslant r^2. \tag{1}$$

Notăm cu τ_n volumul căutat pe care-l punem sub forma :

$$\tau_n = \chi_n r^n, \tag{2}$$

constanta χ_n urmînd a fi determinată. Pe de altă parte,

$$\tau_n = \overbrace{\int \ldots \int}^{n}_{x_1^2+x_2^2+\cdots+x_n^2 \leqslant r^2} dx_1\, dx_2 \ldots dx_n, \tag{3}$$

$$\tau_n = \int_{-r}^{r} dx_n \overbrace{\int \ldots \int}^{n-1}_{x_1^2+x_2^2+\cdots+x_{n-1}^2 \leqslant r^2-x_n^2} dx_1\, dx_2 \ldots dx_{n-1}. \tag{4}$$

Integrala multiplă de ordinul $n-1$ ce figurează în membrul al doilea al relației (4) reprezintă volumul unei sfere $n-1$ dimensionale, de rază egală cu $(r^2-x_n^2)^{\frac{1}{2}}$, τ_{n-1}, care, avînd în vedere relația (2), are forma :

$$\tau_{n-1} = \chi_{n-1}(r^2 - x_n^2)^{\frac{n-1}{2}}. \tag{5}$$

Introducînd acest rezultat în relația (4), rezultă:

$$\tau_n = \chi_{n-1}\int_{-r}^{r} (r^2-x_n^2)^{\frac{n-1}{2}}\, dx_n \tag{6}$$

---

[1] V. I. Smirnov, op. cit., p. 312.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

sau, ținînd seama de relația (2),

$$\chi_n r^n = \chi_{n-1} \int_{-r}^{r} (r^2 - x_n^2)^{\frac{n-1}{2}} \, dx_n. \tag{7}$$

Operînd schimbarea de variabilă :

$$x_n = r \cos \varphi,$$

relația (7) se transcrie în forma :

$$\chi_n = \chi_{n-1} \int_0^{\pi} \sin^n \varphi \, d\varphi = 2\chi_{n-1} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \sin^n \varphi \, d\varphi. \tag{8}$$

Avînd în vedere relația (14) — Apendice III, din relația (8) se obține :

$$\chi_n = \chi_{n-1} \pi^{1/2} \frac{\Gamma\left(\frac{n+1}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{n+2}{2}\right)}. \tag{9}$$

Ținînd seama de acest ultim rezultat, relația (2) devine :

$$\tau_n = \frac{\pi^{\frac{n}{2}}}{\Gamma\left(\frac{n}{2}+1\right)} r^n \tag{10}$$

sau

$$\tau_n = \frac{\pi^{\frac{n}{2}}}{\frac{n}{2}!} r^n. \tag{11}$$

APENDICE V

UNGHIUL SOLID

Fie l lungimea unui arc de cerc de rază r ce subîntinde unghiul plan β. Valoarea unghiului β în radiani este dată de :

$$\beta = \frac{l}{r}. \tag{1}$$

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Trecînd acum la o reprezentare analoagă tridimensională, vom considera în locul cercului o sferă de rază r, iar în locul arcului l, o porțiune avînd aria S de pe suprafața sferei limitată de o curbă oarecare C. Să unim centrul sferei cu punctele curbei C. Suprafața conică rezultată, cu vîrful în centru, are o deschidere ce se măsoară prin aria S și se numește *unghiul solid* sub care este văzută din centru această arie. Valoarea unghiului solid ω, în steradiani, se calculează cu ajutorul formulei:

$$\omega = \frac{S}{r^2}, \tag{2}$$

analoagă cu formula (1). Avînd în vedere faptul că valoarea maximă a ariei S este egală cu $4\pi r^2$, rezultă că unghiul solid ω variază între 0 și 4π.

Întrucît elementul de volum dV și elementul de suprafață $dS = \frac{dV}{dr}$, în coordonate sferice, sînt date, respectiv, de formulele:

$$dV = r^2 \sin \vartheta \, dr \, d\vartheta \, d\varphi$$

și

$$dS = r^2 \sin \vartheta \, d\vartheta \, d\varphi,$$

urmează că:

$$d\omega = \frac{dS}{r^2} = \sin\vartheta \, d\vartheta \, d\varphi. \tag{3}$$

APENDICE VI

CALCULUL ELEMENTULUI DE ARIE ÎN COORDONATE CURBILINII[1)]

Fie funcțiile:

$$x = x(u, v)$$

și

$$y = y(u, v),$$

astfel încît poziția unui punct în plan poate fi determinată prin coordonatele rectangulare x, y, sau prin coordonatele curbilinii u, v. Dacă $u = u_0 = \text{const.}$, atunci:

$$x = x(u_0, v)$$

și

$$y = y(u_0, v).$$

Eliminarea lui v între aceste două ecuații conduce la

$$y = y(x, u_0),$$

---

1) V. I. Smirnov, op. cit., p. 185.

BCU IAȘI CENTRU UNIVERSITY LIBRARY

care reprezintă ecuația unei curbe în plan. Pentru diferite valori ale lui u ($u_0, u_1, u_2, \ldots$) se obține o familie de asemenea curbe. În cazul cînd $v = v_0 = \text{const.}$, se obține o altă curbă în plan,

$$y = y(x, v_0),$$

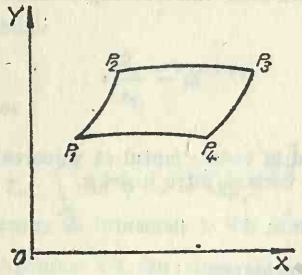


Fig. 1

care, pentru diferite valori ale lui v ($v_0, v_1, v_2, \ldots$), conduce la o altă familie de curbe. Cele două familii de curbe se intersectează în plan. Să considerăm un element de arie format prin intersecția a patru curbe infinit vecine (fig. 1).

Fie

$u,\ v,$	coordonatele curbilinii ale punctului	$P_1,$
$u,\ v + \mathrm{d}v,$	„ „	$P_2,$
$u+\mathrm{d}u,\ v+\mathrm{d}v,$	„ „	$P_3,$
$u + \mathrm{d}u,\ v,$	„ „	$P_4.$

Să observăm că segmentele curbe P_1P_2 și P_4P_3 sînt egale, avînd valoarea comună $\mathrm{d}v$. Aceeaș observație este valabilă și pentru segmentele P_1P_4 și P_2P_3 a căror valoare comună este $\mathrm{d}u$ Figura $P_1P_2P_3P_4$ este deci un paralelogram curb elementar, asimilabil la limită cu un paralelogram format prin intersecția a două perechi de drepte paralele (fig. 2).

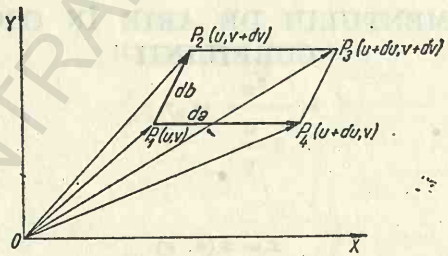


Fig. 2

Vom repera punctele P_1, P_2, P_3 și P_4 cu ajutorul vectorilor de poziție ai acestora, de forma generală $\boldsymbol{r} = x\boldsymbol{i} + y\boldsymbol{j}$. Fie $\mathrm{d}\boldsymbol{a}$ și $\mathrm{d}\boldsymbol{b}$ laturile paralelogramului al cărui element de arie $\mathrm{d}S$ urmează a fi calculat. Evident, acesta este egal cu modulul produsului vectorial $\mathrm{d}\boldsymbol{a} \times \mathrm{d}\boldsymbol{b}$.

$$\mathrm{d}S = |\mathrm{d}\boldsymbol{a} \times \mathrm{d}\boldsymbol{b}|. \tag{1}$$

Din figura 2 rezultă că:

$$\mathrm{d}\boldsymbol{b} = \boldsymbol{r}(u, v + \mathrm{d}v) - \boldsymbol{r}(u, v) =$$

$$= [x(u, v + \mathrm{d}v) - x(u, v)]\boldsymbol{i} + [y(u, v + \mathrm{d}v) - y(u, v)]\boldsymbol{j} =$$

$$= \left(\frac{\partial x}{\partial v}\,\boldsymbol{i} + \frac{\partial y}{\partial v}\,\boldsymbol{j}\right)\mathrm{d}v. \tag{2}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

În mod analog, se arată că :

$$\mathrm{d}\boldsymbol{a} = \left(\frac{\partial x}{\partial u}\boldsymbol{j} + \frac{\partial y}{\partial u}\boldsymbol{j}\right)\mathrm{d}u. \tag{3}$$

Introducînd aceste rezultate în relaţia (1), se obţine :

$$\mathrm{d}S = \left|\left(\frac{\partial x}{\partial u}\boldsymbol{i} + \frac{\partial y}{\partial u}\boldsymbol{j}\right)\times\left(\frac{\partial x}{\partial v}\boldsymbol{i} + \frac{\partial y}{\partial v}\boldsymbol{j}\right)\right|\mathrm{d}u\,\mathrm{d}v =$$

$$= \left|\boldsymbol{k}\left(\frac{\partial x}{\partial u}\frac{\partial y}{\partial v} - \frac{\partial y}{\partial u}\frac{\partial x}{\partial v}\right)\right|\mathrm{d}u\,\mathrm{d}v =$$

$$= \left(\frac{\partial x}{\partial u}\frac{\partial y}{\partial v} - \frac{\partial y}{\partial u}\frac{\partial x}{\partial v}\right)\mathrm{d}u\,\mathrm{d}v. \tag{4}$$

Introducînd notaţiile

$$\frac{\partial x}{\partial u}\frac{\partial y}{\partial v} - \frac{\partial y}{\partial u}\frac{\partial x}{\partial v} = \frac{\partial(x,\,y)}{\partial(u,\,v)}, \tag{5}$$

urmează că :

$$\mathrm{d}S = \left[\frac{\partial(x,y)}{\partial(u,v)}\right]\mathrm{d}u\,\mathrm{d}v. \tag{6}$$

Se mai observă că :

$$\frac{\partial x}{\partial u}\frac{\partial y}{\partial v} - \frac{\partial y}{\partial u}\frac{\partial x}{\partial v} = \begin{vmatrix} \dfrac{\partial x}{\partial u} & \dfrac{\partial y}{\partial u} \\ \dfrac{\partial x}{\partial v} & \dfrac{\partial y}{\partial v} \end{vmatrix}. \tag{7}$$

Notînd determinantul din relaţia (7) cu J, rezultă :

$$\mathrm{d}S = \mathrm{d}x\,\mathrm{d}y = J\,\mathrm{d}u\mathrm{d}v. \tag{8}$$

Determinantul J poartă numele de *determinantul funcţional* sau *iacobianul* lui x şi y în raport cu u şi v.

Pentru $x = r\cos\vartheta$ şi $y = r\sin\vartheta$, astfel încît $u = r$ şi $v = \vartheta$, $J = r$, pe baza relaţiei (8) se obţine :

$$\mathrm{d}S = \mathrm{d}x\,\mathrm{d}y = r\,\mathrm{d}r\,\mathrm{d}\vartheta.$$

S-a regăsit în acest mod expresia cunoscută a elementului de arie în coordonate polare. Pe baza relaţiei (8), urmează că iacobianul transformării inverse J', este dat de relaţia evidentă :

$$J' = \frac{1}{J}. \tag{9}$$

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

APENDICE VII

ELEMENTE DE CALCUL VECTORIAL ŞI TENSORIAL [1]

VECTORI, OPERAŢII CU VECTORI

Fie un vector A, avînd componentele A_x, A_y şi A_z pe direcţiile OX, OY, OZ ale unui sistem de axe rectangulare. Dacă se notează cu $\boldsymbol{i}$, $\boldsymbol{j}$ şi $\boldsymbol{k}$, vectorii unitate (versorii) direcţiilor OX, OY şi OZ, vectorul A poate fi pus sub forma:

$$\boldsymbol{A} = \boldsymbol{i}\,A_x + \boldsymbol{j}\,A_y + \boldsymbol{k}\,A_z, \tag{1}$$

iar valoarea sa A este dată de relaţia:

$$A = \sqrt{A_x^2 + A_y^2 + A_z^2}. \tag{2}$$

Să notăm cu $A_{x'}$, $A_{y'}$, şi $A_{z'}$, componentele vectorului A într-un alt sistem de axe rectangulare, OX', OY' şi OZ'. Fie (m_1, n_1, p_1), (m_2, n_2, p_2) şi (m_3, n_3, p_3) cosinuşii directori ai axelor OX', OY' şi OZ' în raport cu axele OX, OY şi OZ, respectiv. Relaţiile dintre componentele vectorului A în cele două sisteme de axe sînt:

$$\left.\begin{aligned} A_{x'} &= m_1A_x + n_1A_y + p_1A_z \\ A_{y'} &= m_2A_x + n_2A_y + p_2A_z \\ A_{z'} &= m_3A_x + n_3A_y + p_3A_z \end{aligned}\right\} \tag{3}$$

$$\left.\begin{aligned} A_x &= m_1A_{x'} + m_2A_{y'} + m_3A_{z'} \\ A_y &= n_1A_{x'} + n_2A_{y'} + n_3A_{z'} \\ A_z &= p_1A_{x'} + p_2A_{y'} + p_3p_{z'} \end{aligned}\right\}. \tag{4}$$

Ecuaţiile sistemelor (3) şi (4) pot fi scrise sub formă prescurtată, după cum urmează:

$$A_{\beta'} = \sum_{\alpha} A_\alpha\, l_{\alpha\beta'}\,, \tag{5}$$

$$A_\alpha = \sum_{\beta'} l_{\alpha\beta'}\, A_{\beta'}, \tag{6}$$

în care indicii α şi β iau valorile x, y şi z, iar cosinuşii directori m_1, m_2, n_3, n_1, n_2, n_3, p_1, p_2, p_3 se înlocuiesc cu $l_{xx'}$, $l_{xy'}$, l_{2z}, $l_{yx'}$, $l_{yy'}$, $l_{yz'}$, $l_{zx'}$, $l_{zy'}$, $l_{zz'}$.

Produsul scalar a doi vectori va fi notat cu $\boldsymbol{A}\cdot\boldsymbol{B}$. Expresia analitică a acestuia are forma:

$$\boldsymbol{A}\cdot\boldsymbol{B} = A_xB_x + A_yB_y + A_zB_z. \tag{7}$$

Produsul vectorial a doi vectori ce va fi notat cu $\boldsymbol{A}\times\boldsymbol{B}$, reprezintă un vector ale cărui componente rezultă din expresia:

$$\boldsymbol{A}\times\boldsymbol{B} = \begin{vmatrix} \boldsymbol{i} & \boldsymbol{j} & \boldsymbol{k} \\ A_x & A_y & A_z \\ B_x & B_y & B_z \end{vmatrix} \tag{8}$$

prin dezvoltarea determinantului şi comparaţie cu relaţia (1).

---

[1] S. CHAPMAN, T. G. COWLING, op. cit., p. 10—23.

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Să notăm cu $\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{r}}$ sau cu grad $\boldsymbol{r}$ — operatorul vectorial numit *gradient* ale cărui componente sînt $\frac{\partial}{\partial x}$, $\frac{\partial}{\partial y}$ și $\frac{\partial}{\partial z}$. Dacă $G(r)$ este o funcție scalară de valoarea vectorului $\boldsymbol{r}$, gradientul acestei funcții $\frac{\partial G}{\partial \boldsymbol{r}}$ se calculează după cum urmează :

$$\frac{\partial G}{\partial \boldsymbol{r}} = \frac{\boldsymbol{r}}{r} \frac{\partial G}{\partial r}. \tag{9}$$

Pentru $G = r^2$, expresia precedentă devine :

$$\frac{\partial r^2}{\partial \boldsymbol{r}} = 2\boldsymbol{r}. \tag{10}$$

Produsul scalar dintre operatorul gradient și o funcție vectorială $\boldsymbol{G}(\boldsymbol{r})$ poartă numele de *divergență* și se notează potrivit definiției cu $\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{r}} . \boldsymbol{G}$ sau cu div $\boldsymbol{G}$. Ținînd seama de relația (7), urmează că :

$$\operatorname{div} \boldsymbol{G} = \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{r}} . \boldsymbol{G} = \frac{\partial G_x}{\partial x} + \frac{\partial G_y}{\partial y} + \frac{\partial G_z}{\partial z}. \tag{11}$$

Schimbînd vectorul $\boldsymbol{r}(x, y, z)$ cu vectorul $\boldsymbol{V}(V_x, V_y, V_z)$ și considerînd funcțiile scalară $G(\boldsymbol{V})$ și vectorială $\boldsymbol{G}(\boldsymbol{V})$, se poate defini un vector $\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{V}}$ analog gradientului, avînd componentele $\frac{\partial}{\partial V_x}$, $\frac{\partial}{\partial V_y}$ și $\frac{\partial}{\partial V_z}$. Dacă $G = V^2$, atunci :

$$\frac{\partial V^2}{\partial \boldsymbol{V}} = 2\boldsymbol{V}, \tag{12}$$

iar dacă $G(\boldsymbol{V}) = M(V^2)$

$$\frac{\partial G}{\partial \boldsymbol{V}} = \frac{\partial M(V^2)}{\partial \boldsymbol{V}} = 2\boldsymbol{V} \frac{\partial M}{\partial V^2}. \tag{13}$$

Scalarul analog divergenței are forma :

$$\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{V}} \cdot \boldsymbol{G}(\boldsymbol{V}) = \frac{\partial G_x}{\partial V_x} + \frac{\partial G_y}{\partial V_y} + \frac{\partial G_z}{\partial V_z}. \tag{14}$$

Fie doi vectori $\boldsymbol{A}$ și $\boldsymbol{V}$. Dacă vectorul $\boldsymbol{A}$ nu depinde $\boldsymbol{V}$, atunci :

$$\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{V}} (\boldsymbol{V} \cdot \boldsymbol{A}) = \boldsymbol{A}. \tag{15}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

DIADE, TENSORI, OPERAȚII CU DIADE ȘI TENSORI

Produsele componentelor vectorilor A și B pot fi grupate după cum urmează :

$$\begin{matrix} A_xB_x, & A_xB_y, & A_xB_z \\ A_yB_x, & A_yB_y, & A_yB_z \\ A_zB_x, & A_zB_y, & A_zB_z \end{matrix} \qquad (16)$$

Acest tablou conține componentele în raport cu axele OX, OY și OZ ale unei entități denumită *diadă* care, pentru prescurtare, se notează cu AB. Componentele acestei diade în raport cu axele OX', OY' și OZ', ținînd seama de relația (5), pot fi calculate după cum urmează :

$$A_{\alpha'} B_{\beta'} = \left(\sum_{\gamma} A_\gamma l_{\gamma\alpha'}\right)\left(\sum_{\delta} B_\delta l_{\delta\beta'}\right) = \sum_{\gamma}\sum_{\delta} A_\gamma B_\delta l_{\gamma\alpha'} l_{\delta\beta'}. \qquad (17)$$

Să definim acum tensorul t de ordinul doi, ca entitatea avînd următoarele componente într-un sistem de axe rectangulare OX, OY, OZ :

$$\left.\begin{matrix} t_{xx}, & t_{xy}, & t_{xz} \\ t_{yx}, & t_{yy}, & t_{yz} \\ t_{zx}, & t_{zy}, & t_{zz} \end{matrix}\right| \qquad (18)$$

în raport cu axele OX', OY', OZ', componentele aceluiași tensor $t_{\alpha'\beta'}$ se vor calcula cu ajutorul relațiilor de transformare:

$$t_{\alpha'\beta'} = \sum_{\gamma}\sum_{\delta} t_{\gamma\delta} l_{\gamma\alpha'} l_{\delta\beta'}. \qquad (19)$$

Tensorul ce rezultă din (18) prin schimbarea liniilor în coloane poartă numele de *tensor conjugat tensorului* t și se notează cu $\bar{t}$. Dacă $t = \bar{t}$, atunci tensorul t este simetric.

Dacă tensorul t nu este simetric, tensorul $\overline{\overline{t}} = \frac{1}{2}(t+\bar{t})$, avînd componentele respectiv egale cu media aritmetică a componentelor tensorilor t și $\bar{t}$, adică tensorul ale cărui componente sînt grupate după cum urmează :

$$\begin{matrix} t_{xx}, & \frac{1}{2}(t_{xy} + t_{yz}), & \frac{1}{2}(t_{xz} + t_{zx}) \\ \frac{1}{2}(t_{yx} + t_{xy}), & t_{yy}, & \frac{1}{2}(t_{yz} + t_{zy}) \\ \frac{1}{2}(t_{zx} + t_{xz}), & \frac{1}{2}(t_{zy} + t_{yz}), & t_{zz} \end{matrix} \qquad (20)$$

este simetric. Un exemplu de tensor simetric îl constituie tensorul unitate U. Într-adevăr, componentele acestuia sînt :

$$U_{xx} = U_{yy} = U_{zz} = 1, \quad U_{xy} = U_{yx} = U_{yz} = U_{zy} = U_{zx} = U_{xz} = 0.$$

Suma termenilor diagonali ai unui tensor t, $t_{xx} + t_{yy} + t_{zz}$, poartă numele de *divergență a tensorului* t. Dacă divergența unui tensor este nulă, atunci tensorul este nedivergent. Oricărui

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

tensor $\mathfrak{t}$ îi corespunde un tensor nedivergent $\overset{0}{\mathfrak{t}}$, ce poate fi calculat cu ajutorul relației:

$$\overset{0}{\mathfrak{t}} = \mathfrak{t} - \frac{1}{3}(t_{xx} + t_{yy} + t_{zz})\,\mathsf{U}. \tag{21}$$

Componentele tensorului nedivergent $\overset{0}{\mathfrak{t}}$ se grupează deci după cum urmează:

$$\begin{matrix} \frac{1}{3}(2t_{xx} - t_{yy} - t_{zz}), & t_{xy}, & t_{xz} \\ t_{yx}, & \frac{1}{3}(2t_{yy} - t_{xx} - t_{zz}), & t_{yz} \\ t_{zx}, & t_{zy}, & \frac{1}{3}(2t_{zz} - t_{xx} - t_{yy}). \end{matrix} \tag{22}$$

Tensorul simetric nedivergent $\overset{0}{\overline{\overline{\mathfrak{t}}}}$, ținînd seama de relația (21), are forma:

$$\overset{0}{\overline{\overline{\mathfrak{t}}}} = \overline{\overline{\mathfrak{t}}} - \frac{1}{3}(t_{xx} + t_{yy} + t_{zz})\,\mathsf{U} \tag{23}$$

și îi corespunde următorul mod de grupare a componentelor:

$$\begin{matrix} \frac{1}{3}(2t_{xx} - t_{yy} - t_{zz}), & \frac{1}{2}(t_{xy} + t_{yz}), & \frac{1}{2}(t_{xz} + t_{zx}) \\ \frac{1}{2}(t_{yx} + t_{xy}), & \frac{1}{3}(2t_{yy} - t_{xx} - t_{zz}), & \frac{1}{2}(t_{yz} + t_{zy}) \\ \frac{1}{2}(t_{zx} + t_{xz}), & \frac{1}{2}(t_{zy} + t_{yz}), & \frac{1}{3}(2t_{zz} - t_{xx} - t_{yy}). \end{matrix} \tag{24}$$

Potrivit celor arătate, urmează că:

$$\boldsymbol{ii} + \boldsymbol{jj} + \boldsymbol{kk} = \mathsf{U} \tag{25}$$

și

$$\overset{0}{\boldsymbol{ii}} + \overset{0}{\boldsymbol{jj}} + \overset{0}{\boldsymbol{kk}} = \overset{0}{\mathsf{U}} = 0. \tag{26}$$

Produsul dintre un tensor $\mathfrak{t}$ *și un vector* $\boldsymbol{A}$, pe care îl vom nota cu $\mathfrak{t}.\boldsymbol{A}$, este un vector ale cărui componente se calculează cu ajutorul relațiilor:

$$(\mathfrak{t}, \boldsymbol{A})_\alpha = \sum_\beta t_{\alpha\beta} A_\beta. \tag{27}$$

Corespunzător,

$$(\boldsymbol{A}\cdot\mathfrak{t})_\alpha = \sum_\beta A_\beta\, t_{\beta\alpha}, \tag{28}$$

$$\mathfrak{t}\cdot\boldsymbol{A} = \boldsymbol{A}\cdot\overline{\mathfrak{t}}, \tag{29}$$

$$\mathsf{U}\cdot\boldsymbol{A} = \boldsymbol{A}\cdot\mathsf{U} = \boldsymbol{A}. \tag{30}$$

Dacă P este un tensor simetric atunci, evident, $\mathsf{P}\cdot\boldsymbol{A} = \boldsymbol{A}\cdot\mathsf{P}$.

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Produsul simplu dintre doi tensori t și t' ce va fi notat cu $t \cdot t'$, se definește ca tensorul avînd componentele date de relația:

$$(t \cdot t')_{\alpha\beta} = \sum_{\gamma} t_{\alpha\gamma} t'_{\gamma\beta}. \tag{31}$$

Produsul dublu al tensorilor t și t' se notează cu $t : t'$ și se definește ca scalarul egal cu divergența produsului simplu $t \cdot t'$

$$t : t' = \sum_{\alpha} \sum_{\beta} t_{\alpha\beta} t'_{\beta\alpha}. \tag{32}$$

Evident,

$$t : t' = t' : t. \tag{33}$$

Ținînd seama de relația (32), rezultă:

$$U : U = 3 \tag{34}$$

și

$$U : t = t_{xx} + t_{yy} + t_{zz}. \tag{35}$$

Avînd în vedere definiția tensorului $\overset{0}{t}$, urmează că:

$$\overset{0}{t} : U = U : \overset{0}{t} = 0. \tag{36}$$

Întrucît relația (21) poate fi pusă sub forma:

$$\overset{0}{t} = t - \frac{1}{3} U(U : t), \tag{37}$$

atunci

$$\overset{0}{t} : \overset{0}{t'} = \overset{0}{t} : \left[t' - \frac{1}{3} U(U : t') \right] = \overset{0}{t} : t' - \frac{1}{3} (t : U)(U : t') = \overset{0}{t} : t' \tag{38}$$

și, ținînd seama de relațiile (36) și (33),

$$\overset{0}{t} : \overset{0}{t'} = \overset{0}{t} : t' = t : \overset{0}{t'}. \tag{39}$$

Aplicînd relația (32), mai rezultă că:

$$t : t' = \frac{1}{2} t : t' + \frac{1}{2} t : t' = t : t'. \tag{40}$$

Cum

$$\overset{=}{t} : \overset{=}{t'} = \frac{1}{2} \overset{=}{t} : \overset{=}{t'} + \frac{1}{2} \overset{=}{t} : \overset{=}{t'}, \tag{41}$$

ținînd seama de relația (40), se obține:

$$\overset{=}{t} : \overset{=}{t'} = \frac{1}{2} \overset{=}{t} : \overset{=}{t'} + \frac{1}{2} \overset{=}{t} : \overset{=}{t'} = \overset{=}{t} : \overset{=}{t'}. \tag{42}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Pe baza relațiilor (42) și (33), urmează deci că:

$$\overline{\overline{t}} : \overline{\overline{t'}} = t : \overline{\overline{t'}} = \overline{\overline{t}} : t'. \tag{43}$$

Prezentăm în continuare cîteva teoreme referitoare la diade ce reprezintă în fapt cazuri particulare de tensori. Fie $\boldsymbol{AB}$, o diadă simetrică. Condiția de simetrie presupune valabilitatea relațiilor:

$$\overline{\boldsymbol{AB}} = \boldsymbol{BA}, \tag{44}$$

$$\overline{\overline{\boldsymbol{AB}}} = \frac{1}{2}(\boldsymbol{AB} + \boldsymbol{BA}) = \overline{\overline{\boldsymbol{BA}}}. \tag{45}$$

Componentele diadei $\boldsymbol{VV}$, în care $\boldsymbol{V} = \boldsymbol{V}(V_x, V_y, V_z)$, sînt:

$$\begin{matrix} V_x^2 - \frac{1}{3}V^2 & V_xV_y & V_xV_z \\ V_yV_x & V_y^2 - \frac{1}{3}V^2 & V_yV_z \\ V_zV_x & V_zV_y & V_z^2 - \frac{1}{3}V^2 \end{matrix} \tag{46}$$

Să considerăm acum produsul dintre diada $\boldsymbol{AB}$ și vectorul $\boldsymbol{D}$. Ținînd seama că:

$$[(\boldsymbol{AB})\cdot\boldsymbol{D}]_\alpha = \sum_\beta (\boldsymbol{AB})_{\alpha\beta} D_\beta = \sum_\beta A_\alpha B_\beta D_\beta = A_\alpha(\boldsymbol{B}\cdot\boldsymbol{D}),$$

rezultă:

$$(\boldsymbol{AB})\cdot\boldsymbol{D} = \boldsymbol{A}(\boldsymbol{B}\cdot\boldsymbol{D}), \tag{47}$$

În mod analog,

$$\boldsymbol{D}\cdot(\boldsymbol{AB}) = (\boldsymbol{D}\cdot\boldsymbol{A})\boldsymbol{B}. \tag{48}$$

Să calculăm în continuare produsul scalar dintre vectorul $t\cdot\boldsymbol{A}$ și un alt vector $\boldsymbol{B}$.

$$(t\cdot\boldsymbol{A})\cdot\boldsymbol{B} = \sum_\alpha (t\boldsymbol{A})_\alpha B_\alpha = \sum_\alpha \sum_\beta t_{\alpha\beta} A_\beta B_\alpha = \sum_\alpha \sum_\beta t_{\alpha\beta} (\boldsymbol{AB})_{\beta\alpha} = t : \boldsymbol{AB}. \tag{49}$$

În mod analog, se poate arăta că:

$$\boldsymbol{B}\cdot(\boldsymbol{At}) = \boldsymbol{BA} : t. \tag{50}$$

Dacă $t = \boldsymbol{CD}$,

$$\boldsymbol{AB} : \boldsymbol{CD} = \boldsymbol{A}\cdot(\boldsymbol{B}\cdot\boldsymbol{CD}) = \boldsymbol{A}\cdot[(\boldsymbol{B}\cdot\boldsymbol{C})\boldsymbol{D}] = (\boldsymbol{A}\cdot\boldsymbol{D})(\boldsymbol{B}\cdot\boldsymbol{C}) \tag{51}$$

și

$$\boldsymbol{AB} : \boldsymbol{CD} = \boldsymbol{AC} : \boldsymbol{BD}. \tag{52}$$

BCUIAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Pe baza celor arătate și ținînd seama de relațiile (38) și (39), produsul dublu $\boldsymbol{V}_1^0\boldsymbol{V}_1 : \boldsymbol{V}_2^0\boldsymbol{V}_2$ poate fi calculat după cum urmează:

$$\boldsymbol{V}_1^0\boldsymbol{V}_1 : \boldsymbol{V}_2^0\boldsymbol{V}_2 = \boldsymbol{V}_1^0\boldsymbol{V}_1 : \boldsymbol{V}_2\boldsymbol{V}_2 =$$

$$= \boldsymbol{V}_1\boldsymbol{V}_1 : \boldsymbol{V}_2\boldsymbol{V}_2 - \frac{1}{3} V_1^2(\mathrm{U} : \boldsymbol{V}_2\boldsymbol{V}_2) =$$

$$= (\boldsymbol{V}_1 \cdot \boldsymbol{V}_2)^2 - \frac{1}{3} V_1^2 V_2^2. \tag{53}$$

Expresia $\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{r}}\, \boldsymbol{v}$, în care $\boldsymbol{v} = \boldsymbol{v}(v_x, v_y, v_z)$, poate fi considerată ca o diadă formată din vectorul gradient și vectorul $\boldsymbol{v}$. Această diadă are componentele:

$$\begin{matrix} \frac{\partial v_x}{\partial x}, & \frac{\partial v_y}{\partial x}, & \frac{\partial v_z}{\partial x} \\ \frac{\partial v_x}{\partial y}, & \frac{\partial v_y}{\partial y}, & \frac{\partial v_z}{\partial y} \\ \frac{\partial v_x}{\partial z}, & \frac{\partial v_y}{\partial z}, & \frac{\partial v_z}{\partial z} \end{matrix} \tag{54}$$

Componentele tensorului simetric nedivergent $\overset{0}{\overline{\overline{\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{r}}\, \boldsymbol{v}}}}$ sînt:

$$\left.\begin{matrix} \frac{1}{3}\left(2\frac{\partial v_x}{\partial x} - \frac{\partial v_y}{\partial y} - \frac{\partial v_z}{\partial z}\right), & \frac{1}{2}\left(\frac{\partial v_y}{\partial x} + \frac{\partial v_x}{\partial y}\right), & \frac{1}{2}\left(\frac{\partial v_z}{\partial x} + \frac{\partial v_z}{\partial z}\right) \\ \frac{1}{2}\left(\frac{\partial v_x}{\partial y} + \frac{\partial v_y}{\partial x}\right), & \frac{1}{3}\left(2\frac{\partial v_y}{\partial y} - \frac{\partial v_x}{\partial x} - \frac{\partial v_z}{\partial z}\right), & \frac{1}{2}\left(\frac{\partial v_z}{\partial y} + \frac{\partial v_y}{\partial z}\right) \\ \frac{1}{2}\left(\frac{\partial v_x}{\partial z} + \frac{\partial v_z}{\partial x}\right), & \frac{1}{2}\left(\frac{\partial v_y}{\partial z} + \frac{\partial v_z}{\partial y}\right), & \frac{1}{3}\left(2\frac{\partial v_z}{\partial z} - \frac{\partial v_x}{\partial x} - \frac{\partial v_y}{\partial y}\right) \end{matrix}\right\} \tag{55}$$

Dacă $\boldsymbol{v}_0$, este viteza mijlocie de masă a gazului, tensorul $\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{r}}\, \boldsymbol{v}_0$ poartă numele de *tensorul gradientului de viteză*. Partea sa simetrică:

$$\mathrm{e} = \overline{\overline{\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{r}}\, \boldsymbol{v}_0}} \tag{56}$$

și cea simetrică nedivergentă

$$\overset{0}{\mathrm{e}} = \overset{0}{\overline{\overline{\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{r}}\, \boldsymbol{v}_0}}}, \tag{57}$$

poartă numele de *tensor al vitezei de deformare* și *tensor al vitezei de forfecare*, respectiv.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Dacă vectorii $\boldsymbol{A}$ și $\boldsymbol{B}$ sînt funcții de vectorul $\boldsymbol{r}$, atunci

$$\left(\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{r}}\boldsymbol{AB}\right)_\alpha = \sum_\beta \left(\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{r}}\right)_\beta A_\beta B_\alpha = \sum_\beta A_\beta \left(\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{r}}\right)_\beta B_\alpha + \sum_\beta B_\alpha \left(\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{r}}\right)_\beta A_\beta,$$

astfel încît

$$\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{r}} \cdot \boldsymbol{AB} = \left(\boldsymbol{A} \cdot \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{r}}\right)\boldsymbol{B} + \boldsymbol{B}\left(\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{r}} \cdot \boldsymbol{A}\right). \tag{58}$$

În cazul cînd $\mathfrak{t} = \dfrac{\partial}{\partial \boldsymbol{r}}\boldsymbol{B}$, produsele $\boldsymbol{A}\cdot\mathfrak{t}$ și $\mathfrak{t}\cdot\boldsymbol{A}$ iau, respectiv, formele:

$$\boldsymbol{A}\cdot\mathfrak{t} = \boldsymbol{A}\cdot\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{r}}\boldsymbol{B} = \left(\boldsymbol{A}\cdot\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{r}}\right)\boldsymbol{B}, \tag{59}$$

$$\mathfrak{t}\cdot\boldsymbol{A} = \boldsymbol{A}\cdot\overline{\mathfrak{t}} = \boldsymbol{A}\cdot\left(\overline{\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{r}}\boldsymbol{B}}\right). \tag{60}$$

Ținînd seama de relația (51), urmează că produsul dublu $\boldsymbol{AB} : \dfrac{\partial}{\partial \boldsymbol{r}}\boldsymbol{v}$ ia forma:

$$\boldsymbol{AB} : \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{r}}\boldsymbol{v} = \boldsymbol{A}\cdot\left(\boldsymbol{B}\cdot\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{r}}\right)\boldsymbol{v}. \tag{61}$$

Dacă P este o funcție tensorială de poziție, componenta după axa OX a produsului $\left(\dfrac{\partial}{\partial \boldsymbol{r}}\cdot\mathrm{P}\right)$ se calculează după cum urmează:

$$\left(\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{r}}\cdot\mathrm{P}\right)_x = \frac{\partial p_{xx}}{\partial x} + \frac{\partial p_{yx}}{\partial y} + \frac{\partial p_{zx}}{\partial z}. \tag{62}$$

Să considerăm în continuare cîteva integrale în care intervin vectori și tensori. Să observăm pentru început că integrala

$$\int G(\boldsymbol{V})\,\mathrm{d}\boldsymbol{V},$$

în care $\boldsymbol{V} = \boldsymbol{V}(V_x, V_y, V_z)$, se anulează dacă G este o funcție de puteri impare ale componentelor V_x, V_y sau V_z. Pentru $G(\boldsymbol{V}) = V_x^2 H(V)$, integrala considerată ia succesiv formele:

$$\int V_x^2 H(V)\,\mathrm{d}\boldsymbol{V} = \int V_y^2 H(V)\,\mathrm{d}\boldsymbol{V} = \int V_z^2 H(V)\,\mathrm{d}\boldsymbol{V}$$

sau

$$\int V_x^2 H(V)\,\mathrm{d}\boldsymbol{V} = \frac{1}{3}\int (V_x^2 + V_y^2 + V_z^2)\,H(V)\,\mathrm{d}\boldsymbol{V} =$$

$$= \frac{1}{3}\int V^2 H(V)\,\mathrm{d}\boldsymbol{V}. \tag{63}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Alte două expresii asemănătoare se obțin pentru integralele $\int V_y^2 H(V)\,dV$ și $\int V_z^2 H(V)\,dV$. Ținînd seama de relația (63), urmează că:

$$\int H(V)\,\boldsymbol{V}\,\boldsymbol{V}\,d\boldsymbol{V} = \frac{1}{3}\,U\int H(V)\,V^2\,d\boldsymbol{V}. \tag{64}$$

Avînd în vedere caracterul de funcții impare de V_x, V_y și V_z ce-l prezintă componentele nediagonale ale tensorului $\boldsymbol{V}^0\boldsymbol{V}$, rezultă că:

$$\int H(V)\boldsymbol{V}^0\boldsymbol{V}\,d\boldsymbol{V} = 0; \tag{65}$$

Să considerăm acum integrala $\int H(V)(\boldsymbol{A}\cdot\boldsymbol{V})\boldsymbol{V}\,d\boldsymbol{V}$ în care $\boldsymbol{A}$ este un vector constant. Ținînd seama de relația (64), aceasta ia forma:

$$\int H(V)\,(\boldsymbol{A}\cdot\boldsymbol{V})\,\boldsymbol{V}\,d\boldsymbol{V} = \boldsymbol{A}\cdot\int H(V)\,\boldsymbol{V}\,\boldsymbol{V}\,d\boldsymbol{V} = \tag{66}$$

$$= \frac{1}{3}\boldsymbol{A}\cdot U\int H(V)\,V^2\,d\boldsymbol{V}$$

sau, ținînd seama de relația (30),

$$\int H(V)(\boldsymbol{A}\cdot\boldsymbol{V})\boldsymbol{V}\,d\boldsymbol{V} = \frac{1}{3}\boldsymbol{A}\int H(V)\,V^2\,d\boldsymbol{V}. \tag{67}$$

Integrala $\int G(\boldsymbol{V})\,d\boldsymbol{V}$, în coordonate sferice și pentru $G(\boldsymbol{V}) = V_x^4 H(V)$, se transformă după cum urmează:

$$\int H(V)\,V_x^4\,d\boldsymbol{V} = \iiint H(V)\,V^4\cos^4\vartheta\,V^2\sin\vartheta\,dV\,d\vartheta\,d\varphi$$

și, avînd în vedere că

$$\int_0^\pi \cos^4\vartheta\,\sin\vartheta\,d\vartheta = \frac{1}{5}\int_0^\pi \sin\vartheta\,d\vartheta,$$

rezultă:

$$\int H(V)\,V_x^4\,d\boldsymbol{V} = \frac{1}{5}\iiint H(V)\,V^4\cdot V^2\sin\vartheta\,dV\,d\vartheta\,d\varphi =$$

$$= \frac{1}{5}\int H(V)\,V^4\,d\boldsymbol{V}. \tag{68}$$

Procedînd în mod analog, se poate arăta că:

$$\int H(V)\,V_x^2\,V_y^2\,d\boldsymbol{V} = \frac{1}{15}\int H(V)\,V^4\,d\boldsymbol{V}. \tag{69}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Dacă $\mathfrak{t}$ este un tensor independent de vectorul $\boldsymbol{V}$ și funcția $H(V)$, se alege astfel încît integralele:

a) $\int H(V)\boldsymbol{V}\boldsymbol{V}(\boldsymbol{V}^0\boldsymbol{V} : \mathfrak{t})\, d\boldsymbol{V}$,

b) $\int H(V)\boldsymbol{V}^0\boldsymbol{V}(\boldsymbol{V}^0\boldsymbol{V} : \mathfrak{t}) d\boldsymbol{V}$,

c) $\int H(V)\boldsymbol{V}^0\boldsymbol{V}(\boldsymbol{V}^0\boldsymbol{V} : \mathfrak{t})\, d\boldsymbol{V}$,

d) $\frac{1}{5}\overset{=}{\mathfrak{t}}\overset{0}{}\int H(V)(\boldsymbol{V}^0\boldsymbol{V} : \boldsymbol{V}^0\boldsymbol{V})\, d\boldsymbol{V}$,

e) $\frac{2}{15}\overset{=}{\mathfrak{t}}\overset{0}{}\int H(V)V^4\, d\boldsymbol{V}$,

să fie convergente, vom demonstra că integralele sînt egale, conducînd la același tensor. Într-adevăr, operînd diferența primelor două integrale și ținînd seama de relațiile (21) și (65), rezultă:

$$\int H(V)\boldsymbol{V}\boldsymbol{V}(\boldsymbol{V}^0\boldsymbol{V} : \mathfrak{t})\, d\boldsymbol{V} - \int H(V)\boldsymbol{V}^0\boldsymbol{V}(\boldsymbol{V}^0\boldsymbol{V} : \mathfrak{t})\, d\boldsymbol{V} =$$

$$= \frac{1}{3}\int H(V)\mathsf{U}V^2(\boldsymbol{V}^0\boldsymbol{V} : \mathfrak{t})\, d\boldsymbol{V} =$$

$$= \frac{1}{3}\mathsf{U}\left(\mathfrak{t} : \int H(V)\, V^2(\boldsymbol{V}^0\boldsymbol{V})\, d\boldsymbol{V}\right) = 0.$$

Am demonstrat în acest fel egalitatea primelor două integrale. Procedînd în mod analog, prin scăderea celei de-a doua integrale din cea de-a treia, se obține:

$$\int H(V)\boldsymbol{V}^0\boldsymbol{V}(\boldsymbol{V}\boldsymbol{V} : \mathfrak{t})d\boldsymbol{V} - \int H(V)\boldsymbol{V}^0\boldsymbol{V}(\boldsymbol{V}^0\boldsymbol{V} : \mathfrak{t})\, d\boldsymbol{V} =$$

$$= \frac{1}{3}\int H(V)\overset{0}{\boldsymbol{V}\boldsymbol{V}}\, V^2(\mathsf{U} : \mathfrak{t})\, d\boldsymbol{V} = 0,$$

de unde rezultă că primele trei integrale sînt egale. Mai departe, pe baza relațiilor (39) și (43), urmează că:

$$\int H(V)\boldsymbol{V}\boldsymbol{V}(\boldsymbol{V}^0\boldsymbol{V} : \mathfrak{t})\, d\boldsymbol{V} =$$

$$= \int H(V)\,\boldsymbol{V}\boldsymbol{V}\,(\boldsymbol{V}\boldsymbol{V} : \overset{0}{\overset{=}{\mathfrak{t}}})\, d\boldsymbol{V}. \qquad (70)$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Un element diagonal din membrul al doilea al acestei egalități $\int H(V)\, V_x^2 (\boldsymbol{VV} : \overset{0}{\overline{\overline{t}}})\, d\boldsymbol{V}$, avînd în vedere că integralele puterilor impare ale lui V_x, V_y și V_z se anulează, poate fi pus sub forma:

$$\int H(V) V_x^2 (\boldsymbol{VV} : \overset{0}{\overline{\overline{t}}}) d\boldsymbol{V} =$$

$$= \int H(V) V_x^2 (V_x^2 \overset{0}{\overline{\overline{t}}}_{xx} + V_y^2 \overset{0}{\overline{\overline{t}}}_{yy} + V_z^2 \overset{0}{\overline{\overline{t}}}_{zz}) d\boldsymbol{V}$$

sau, ținînd seama de relațiile (68) și (69),

$$\int H(V) V_x^2 (\boldsymbol{VV} : \overset{0}{\overline{\overline{t}}})\, d\boldsymbol{V} =$$

$$= \left(\frac{1}{5} \overset{0}{\overline{\overline{t}}}_{xx} + \frac{1}{15} \overset{0}{\overline{\overline{t}}}_{yy} + \frac{1}{15} \overset{0}{\overline{\overline{t}}}_{zz} \right) \int H(V)\, V^4\, d\boldsymbol{V} =$$

$$= \left(\frac{2}{15} \overset{0}{\overline{\overline{t}}}_{xx} + \frac{1}{15} U : \overset{0}{\overline{\overline{t}}} \right) \int H(V)\, V^4\, d\boldsymbol{V}.$$

Cum

$$\frac{1}{15} U : \overset{0}{\overline{\overline{t}}} \int H(V)\, V^4\, d\boldsymbol{V} = 0,$$

urmează că

$$\int H(V) V_x^2 (\boldsymbol{VV} : \overset{0}{\overline{\overline{t}}})\, d\boldsymbol{V} = \frac{2}{15} \overset{0}{\overline{\overline{t}}}_{xx} \int H(V)\, V^4\, d\boldsymbol{V}.$$

Conducînd în mod analog calculul unui element nediagonal al tensorului din membrul drept al relației (70), $\int H(V) V_x V_y (\boldsymbol{VV} : \overset{0}{\overline{\overline{t}}})\, d\boldsymbol{V}$, se obține:

$$\int H(V) V_x V_y (\boldsymbol{VV} : \overset{0}{\overline{\overline{t}}})\, d\boldsymbol{V} = 2 \int H(V) V_x^2 V_y^2 \overset{0}{\overline{\overline{t}}}_{xy} d\boldsymbol{V}$$

sau, avînd în vedere relația (69),

$$\int H(V) V_x V_y (\boldsymbol{VV} : \overset{0}{\overline{\overline{t}}})\, d\boldsymbol{V} = \frac{2}{15} \overset{0}{\overline{\overline{t}}}_{xy} \int H(V)\, V^4\, d\boldsymbol{V}.$$

Pe baza celor arătate, urmează că:

$$\int H(V) \boldsymbol{VV} (\boldsymbol{V^0 V} : t)\, d\boldsymbol{V} = \frac{2}{15} \overset{0}{\overline{\overline{t}}} \int H(V)\, V^4\, d\boldsymbol{V},$$

relație ce exprimă egalitatea dintre prima și cea de-a cincea integrală.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

În sfîrșit, ținînd seama de relația (53), rezultă și egalitatea dintre a patra și a cincea integrală:

$$\frac{1}{5}\overset{0}{\overset{=}{\mathrm{f}}}\int H(V)(\boldsymbol{V}^0\boldsymbol{V}\,\boldsymbol{V}^0\boldsymbol{V})\,\mathrm{d}\boldsymbol{V}=$$

$$=\frac{2}{15}\overset{0}{\overset{=}{\mathrm{f}}}\int H(V)\,V^4\,\mathrm{d}\boldsymbol{V}.$$

APENDICE VIII

RECAPITULAREA UNOR ELEMENTE DIN MECANICA CLASICĂ

1. COORDONATE GENERALIZATE. ECUAȚIA LUI LAGRANGE

Mișcarea unei singure particule, de masă m, este dată de ecuația lui Newton:

$$\boldsymbol{F}=m\frac{\mathrm{d}^2\boldsymbol{r}}{\mathrm{d}t^2}=m\boldsymbol{a}, \tag{1-1}$$

în care $\boldsymbol{F}$ reprezintă forța care acționează asupra particulei, $\boldsymbol{a}$, accelerația de mișcare, iar $\boldsymbol{r}$ vectorul acesteia de poziție. Acestei ecuații îi corespund 3 ecuații în coordonate carteziene:

$$F_x=m\frac{\mathrm{d}^2x}{\mathrm{d}t^2};\quad F_y=m\frac{\mathrm{d}^2y}{\mathrm{d}t^2};\quad F_z=m\frac{\mathrm{d}^2z}{\mathrm{d}t^2}, \tag{1-2}$$

F_x, F_y, F_z fiind proiecțiile forței F pe cele trei axe rectangulare. Dacă forța $\boldsymbol{F}$ derivă de la o energie potențială $U(x, y, z)$, atunci proiecțiile F_x, F_y, F_z sînt date de ecuațiile:

$$F_x=-\frac{\partial U}{\partial x},\quad F_y=-\frac{\partial U}{\partial y};\quad F_z=-\frac{\partial U}{\partial z}. \tag{1-3}$$

Din (1—2) și (1—3) rezultă:

$$m\frac{\mathrm{d}^2x}{\mathrm{d}t^2}=-\frac{\partial U}{\partial x},\quad m\frac{\mathrm{d}^2y}{\mathrm{d}t^2}=-\frac{\partial U}{\partial y},\quad m\frac{\mathrm{d}^2z}{\mathrm{d}t^2}=-\frac{\partial U}{\partial z}. \tag{1-4}$$

Aceste ecuații pot fi integrate, obținîndu-se soluții de forma:

$$x=x(t),\quad y=y(t),\quad z=z(t), \tag{1-5}$$

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

care definesc o traiectorie. Traiectoria particulară depinde de condiţiile iniţiale: coordonatele x, y, z şi componentele $\frac{dx}{dt}, \frac{dy}{dt}, \frac{dz}{dt}$ ale vitezei mobilului în momentul iniţial $t = 0$. Pentru diferite condiţii iniţiale se obţine o familie de soluţii pentru mişcarea particulei. Energia cinetică E_c a particulei este dată de expresia:

$$E_c = \frac{1}{2} m \left(\frac{dx}{dt}\right)^2 + \frac{1}{2} m \left(\frac{dy}{dt}\right)^2 + \frac{1}{2} m \left(\frac{dz}{dt}\right)^2. \qquad (1-6)$$

Pentru a trece la coordonate sferice, ne folosim de formulele de transformare:

$$x = r \sin \vartheta \cos \varphi, \quad y = r \sin \vartheta \sin \varphi, \quad z = r \cos \vartheta,$$

r fiind vectorul de poziţie al mobilului în raport cu originea axelor. Derivînd aceste expresii în raport cu timpul, ridicînd la pătrat şi adunînd rezultatele se obţine pătratul vitezei particulei v:

$$v^2 = \dot{r}^2 + r^2 \sin^2 \vartheta \dot{\varphi}^2 + r^2 \dot{\vartheta}^2, \qquad (1-7)$$

unde $\dot{r}, \dot{\vartheta}, \dot{\varphi}$ reprezintă derivate în raport cu timpul. În coordonate cartesiene pătratul vitezei v este dat de expresia:

$$v^2 = \left(\frac{dx}{dt}\right)^2 + \left(\frac{dy}{dt}\right)^2 + \left(\frac{dz}{dt}\right)^2,$$

utilizată în (1—6). În coordonate sferice energia cinetică a mobilului este dată de relaţia:

$$E_c = \frac{m}{2} (\dot{r}^2 + r^2 \sin^2 \vartheta \dot{\varphi}^2 + r^2 \dot{\vartheta}^2). \qquad (1-8)$$

Există formulări mai generale ale legilor mişcării decît ecuaţiile lui Newton. Dintre acestea, două vor fi considerate în cele ce urmează: formularea lui Lagrange şi formularea lui Hamilton. Aceasta din urmă poate fi dedusă din formularea lui Lagrange, de care ne vom ocupa mai întîi.

Formularea lui Lagrange decurge din ecuaţiile lui Newton. Să considerăm un sistem format din n particule mobile, de masele $m_1, m_2 \ldots, m_n$. Forţele aplicate sistemului se împart în *forţe exterioare* şi *forţe interioare*. Mişcării unor particule materiale din sistem li pot fi impuse unele restricţii geometrice sau cinematice, spre exemplu să alunece pe unele curbe sau suprafeţe fixe sau mobile care fac sau nu fac parte din sistem. Restricţiile de acest fel sînt numite *legături*. Vom postula că acestor legături le corespund forţe aplicate sistemului, numite *forţe de legătură*. Ele pot fi exterioare, cînd provin de la corpuri din afara sistemului sau interioare, cînd provin de la corpuri care aparţin sistemului.

Forţele care acţionează asupra unui sistem material pot fi deci clasificate în *forţe date* şi *forţe de legătură*. Ca şi acestea din urmă, forţele date pot fi exterioare şi interioare.

Sub acţiunea forţelor date şi a forţelor de legătură, particulele m_i se pot deplasa infinit de puţin într-un interval elementar de timp dt. Deplasările infinitezimale corespunzătoare unor mişcări reale, care pot fi observate experimental, constituie *deplasările elementare reale*. Dar, făcînd abstracţie de forţele date şi de forţele de legătură impuse sistemului vom putea considera şi alte deplasări infinitezimale posibile ale particulelor din sistem. Deplasările infinitezimale, care nu sînt deplasări reale, formează *deplasări virtuale* ale sistemului.

Dintre deplasările virtuale posibile, unele verifică condiţiile de legătură la un moment determinat t. Ele se numesc deplasări virtuale *compatibile cu legăturile* la momentul t. Deplasările reale ale unei particule i din sistem se notează prin dr_i (dx_i, dy_i, dz_i), iar cele virtuale, prin δr_i (δx_i, δy_i, δz_i). Lucrul mecanic care ar corespunde unei deplasări virtuale se numeşte *lucru mecanic virtual*.

O deplasare virtuală δr_i se numeşte *bilaterală* sau *reversibilă* dacă şi deplasarea $-\delta r_i$ este o deplasare virtuală. Cînd deplasările compatibile cu legăturile rămîn bilaterale în orice moment şi pentru oricare configuraţie a sistemului, legăturile se numesc *bilaterale*.

Legăturile din sistemul celor n particule pot fi exprimate prin relații între coordonatele particulelor și timp, de forma :

$$f_i(x_1, y_1, z_1, \ldots, x_n, y_n, z_n, t) = 0 \quad (i = 1, 2, \ldots s) \tag{1—9}$$

sau numai dintre coordonate, de forma :

$$f_i(x_1, y_1, z_1, \ldots, x_n, y_n, z_n) = 0 \qquad (i = 1, 2, \ldots s). \tag{1—10}$$

Legăturile de acest fel se numesc *olonome*, iar sistemele de particule supuse unor astfel de legături sînt numite sisteme *olonome*. Dacă în ecuațiile care exprimă legăturile apar și componentele vitezelor, ca în relațiile de forma :

$$f_i(x_1, y_1, z_1, \ldots, x_n, y_n, z_n, \dot{x}_1, \dot{y}_1, \dot{z}_1, \ldots \dot{x}_n, \dot{y}_n, \dot{z}_n, t) = 0 \quad (i = 1, 2, \ldots s) \tag{1—11}$$

sau de forma :

$$f_i(x_1, y_1, z_1, \ldots, x_n, y_n, z_n, \dot{x}_1, \dot{y}_1, \dot{z}_1, \ldots \dot{x}_n, \dot{y}_n, \dot{z}_n) = 0 \quad (i = 1, 2, \ldots s), \tag{1—12}$$

legăturile de acest fel precum și sistemele care le conțin se numesc *neolonome*. Legăturile olonome și neolonome, exprimabile prin ecuații care conțin explicit timpul, ca (1—9) și (1—11), se numesc legături dependente de timp sau *reonome*, iar cele exprimabile prin ecuații care nu conțin explicit timpul, cum sînt (1—10) și (1—12) sînt numite legături independente de timp sau *scleronome*.

În cele ce urmează vom considera numai sisteme olonome. Numărul ecuațiilor de legătură s este, firește, mai mic decît numărul coordonatelor celor n particule care formează sistemul. Pentru particule monoatomice numărul acestor coordonate este $3n$. Pentru a cunoaște poziția sistemului la un moment t, este suficient să cunoaștem valorile a $3n-s = f$ parametri $q_1, q_2, \ldots, q_f$, legați de coordonatele particulelor prin f ecuații date :

$$q_i = f_{s+i}(x_1, y_1, z_1, \ldots, x_n, y_n, z_n, t) = 0 \quad (i = 1, 2, \ldots, f) \tag{1—13}$$

sau :

$$q_i = f_{s+i}(x_1, y_1, z_1, \ldots, x_n, y_n, z_n) = 0 \qquad (i = 1, 2, \ldots f). \tag{1—14}$$

Aceste ecuații împreună cu (1—9) și (1—10) formează un sistem de $f+1 = 3n$ ecuații care determină cele 3 coordonate în funcție de parametrii q_i. Numărul f al parametrilor independenți q_i reprezintă numărul *gradelor de libertate* ale mișcării sistemului considerat. Parametrii $q_1, q_2, \ldots q_f$ se numesc *coordonate generalizate* ale sistemului.

Cu ajutorul noțiunilor de mai sus putem da o formulare generală condiției de echilibru al unui sistem material grație unui principiu numit *principiul deplasărilor sau al vitezelor virtuale*. Pentru enunțarea principiului să observăm că o particulă i din sistem poate fi considerată ca liberă sub acțiunea forțelor date F_i și a forțelor provenite din legături Q_i. Suma travaliilor virtuale ale acestor forțe va fi atunci nulă atît pentru fiecare particulă cît și pentru toate particulele sistemului :

$$\sum_{i=1}^{n} (F_i + Q_i)\, \delta r_i = 0. \tag{1—15}$$

Expresia de sub semnul sumă reprezintă un produs scalar dintre rezultanta forțelor F_i și Q_i și deplasarea virtuală δr_i. Dar pentru orice deplasare compatibilă cu legăturile și fără frecare Q_i este perpendiculară pe deplasare și deci $Q_i \cdot \delta r_i = 0$ și la fel :

$$\sum_{i=1}^{n} Q_i \cdot \delta r_i = 0.$$

În consecință

$$\sum_{i=1}^{n} F_i\, \delta r_i = 0. \tag{1—16}$$

Se poate arăta că această condiţie este nu numai suficientă dar şi necesară. Deci, pentru ca un sistem de particule, supuse acţiunii unor forţe date F_i şi a unor legături fără frecare, independente de timp, să rămînă în echilibru, este necesar şi suficient ca suma travaliilor virtuale ale forţelor date să fie nule pentru toate deplasările virtuale compatibile cu legăturile.

Problemele de dinamică pot fi tratate la fel cum, mai înainte, au fost tratate problemele de echilibru, adică de statică. În acest scop să numim *forţă de inerţie*, mărimea vectorială J, egală şi direct opusă produsului dintre masa şi acceleraţia unei particule. Forţa de inerţie J_i a unei particule de masă m_i dintr-un sistem de n particule ($i = 1, 2, \ldots, n$) va avea expresia :

$$J_i = - m_i a_i, \tag{1—17}$$

a_i fiind acceleraţia particulei. Ecuaţia de mişcare (1—1) pentru particula i poate fi scrisă atunci sub forma :

$$F_i + J_i = 0.$$

În fiecare moment există deci un echilibru între forţele de inerţie şi forţele aplicate particulelor dintr-un sistem material. Pentru deplasările virtuale compatibile cu legăturile :

$$\sum_{i=1}^{n} (F_i + J_i) \cdot \delta r_i = 0$$

sau :

$$(F_i - m_i a_i)\, \delta r_i = 0. \tag{1—18}$$

Acest rezultat poate fi enunţat în felul următor : Într-un sistem de particule în mişcare sub acţiunea unor forţe date şi supus unor legături fără frecare, suma travaliilor virtuale elementare ale forţelor date şi ale forţelor de inerţie este nulă pentru toate deplasările virtuale compatibile cu legăturile în momentul considerat. Acest enunţ şi ecuaţia (1—18) constituie formularea dată de Lagrange principiului lui d'Alambert.

Cu ajutorul ecuaţiei (1—18) se poate deduce ecuaţia generală a lui Lagrange privind mişcarea particulelor dintr-un sistem. În acest scop în locul coordonatelor carteziene $x_1, y_1, z_1, \ldots x_n\, y_n\, z_n$ să introducem notaţiile $x_1, x_2 \ldots x_{3n}$. Atunci, masa fiecărei particule va interveni de trei ori $m_{n-2} = m_{n-1} = m_n$, iar ecuaţiile (1—18) pot fi scrise sub forma :

$$\sum_{i=1}^{n} (F_i - m_i \ddot{x}_i)\, \delta x_i = 0, \tag{1—19}$$

în care coordonatele rectangulare x_i sînt funcţii de coordonatele independente q_k :

$$x_i = x_i (q_1, q_2, \ldots, q_f). \tag{1—20}$$

În continuare, să înlocuim în (1—19) mărimile x_i, δx_i şi $\ddot{x}_i$ prin q_k şi derivatele sale în raport cu timpul. Vom obţine mai întîi :

$$\delta x_i = \frac{\partial x_i}{\partial q_1} \delta q_1 + \frac{\partial x_i}{\partial q_2} \delta q_2 + \ldots + \frac{\partial x_i}{\partial q_f} \delta q_f, \tag{1—21}$$

$$\dot{x}_i = \frac{\partial x_i}{\partial q_1} \dot{q}_1 + \frac{\partial x_i}{\partial q_2} \dot{q}_2 + \ldots + \frac{\partial x_i}{\partial q_f} \dot{q}_f, \tag{1—22}$$

unde $\dot{q}_k = \dfrac{\partial q_k}{\partial t}$ poate fi numită *viteză generalizată* în raport cu coordonata q_k. Expresia $\ddot{x}_i \dfrac{\partial x_i}{\partial q_k}$ care rezultă din înlocuirea deplasării δx_i în ecuaţia lui d'Alambert poate fi scrisă sub forma :

$$\ddot{x}_i \frac{\partial x_i}{\partial q_k} = \frac{d}{dt}\left(\dot{x}_i \frac{\partial x_i}{\partial q_k}\right) - \dot{x}_i \frac{d}{dt}\left(\frac{\partial x_i}{\partial q_k}\right), \tag{1—23}$$

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

așa cum ușor se poate vedea efectuînd derivarea primului termen din dreapta egalității. Din (1—22) rezultă:

$$\frac{\partial \dot{x}_i}{\partial \dot{q}_k} = \frac{\partial x_i}{\partial q_k}, \tag{1—24}$$

derivata fiind astfel concepută ca funcție de $2f$ variabile q_k și $\dot{q}_k$. Primul termen din dreapta egalității (1—22) devine astfel:

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\left(\dot{x}_i \frac{\partial x_i}{\partial q_k}\right) = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\left(\dot{x}_i \frac{\partial \dot{x}_i}{\partial \dot{q}_k}\right) = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\left(\frac{1}{2}\frac{\partial \dot{x}_i^2}{\partial \dot{q}_k}\right). \tag{1—25}$$

Termenul al doilea din stînga egalității, de asemenea, poate fi pus sub o formă utilă:

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\left(\frac{\partial x_i}{\partial q_k}\right) = \frac{\partial^2 x_i}{\partial q_1 \partial q_k}\dot{q}_1 + \frac{\partial^2 x_i}{\partial q_2 \partial q_k}\dot{q}_2 + \ldots + \frac{\partial^2 x_i}{\partial q_f \partial q_k}\dot{q}_f =$$

$$= \frac{\partial}{\partial q_k}\left(\frac{\partial x_i}{\partial q_1}\dot{q}_1 + \frac{\partial x_i}{\partial q_2}\dot{q}_2 + \ldots + \frac{\partial x_i}{\partial q_f}\dot{q}_f\right) = \frac{\partial}{\partial q_k}\dot{x}_i. \tag{1—26}$$

Deci:

$$\dot{x}_i \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\left(\frac{\partial x_i}{\partial q_k}\right) = \frac{\partial}{\partial q_k}\left(\frac{1}{2}\dot{x}_i^2\right). \tag{1—27}$$

Ținînd seama de aceste rezultate și de (1—21) se obține:

$$m_i \ddot{x}_i \delta x_i = \sum_k \left(\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\frac{\partial}{\partial \dot{q}_k}\frac{1}{2}m_i \dot{x}_i^2 - \frac{\partial}{\partial q_k}\frac{1}{2}m_i \dot{x}_i^2\right)\delta q_k \tag{1—28}$$

Dacă forțele date derivă de la potențiale U_i atunci:

$$F_i \delta x_i = -\delta U_i = -\left(\frac{\partial U_i}{\partial q_1}\delta q_1 + \frac{\partial U_i}{\partial q_2}\delta q_2 + \ldots + \frac{\partial U_i}{\partial q_f}\delta q_f\right). \tag{1—29}$$

Introducînd ultimele rezultate în principiul lui d'Alambert, se obține:

$$\sum_k \left[\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\sum_i \frac{\partial}{\partial \dot{q}_k}\frac{1}{2}m_i \dot{x}_i^2 - \sum_i \frac{\partial}{\partial q_k}\frac{1}{2}m_i \dot{x}_i^2 + \sum_i \frac{\partial U_i}{\partial q_k}\right]\delta q_k = 0. \tag{1—30}$$

Dar $\sum \frac{1}{2} m_i \dot{x}_i^2$ reprezintă energia cinetică T a sistemului iar δq_k este diferit de zero. Cum U nu depinde de $\dot{q}_k$ ci numai de q, ecuația (1—30) ia forma:

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\frac{\partial (T-U)}{\partial \dot{q}_k} - \frac{\partial (T-U)}{\partial q_k} = 0. \tag{1—31}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Diferența $T-U$ dintre energia cinetică și potențială a sistemului este numită *funcția lui Lagrange* și se notează cu L:

$$L = T - U.$$

În urma acestei definiții, ecuația (1—31) ia forma:

$$\frac{d}{dt}\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_k} - \frac{\partial L}{\partial q_k} = 0. \tag{1—32}$$

Este *ecuația lui Lagrange* de speța a doua. Cu ajutorul său se pot forma ecuațiile de mișcare ale particulelor din sistemul material considerat.

2. IMPULSURI GENERALIZATE. ECUAȚIILE LUI HAMILTON

În coordonate rectangulare, componenta p_{x_i} a momentului liniar (a impulsului) al particulei i este dat de relația:

$$p_{x_i} = m\dot{x}_i = \frac{\partial \sum_i \frac{1}{2} m_i \dot{x}_i^2}{\partial \dot{x}_i} = \frac{\partial T}{\partial \dot{x}_i}. \tag{2—1}$$

Prin analogie vom numi componente generalizate ale impulsului mărimile:

$$p_k = \frac{\partial T}{\partial \dot{q}_k}. \tag{2—2}$$

deși, după semnificarea coordonatelor generalizate, aceste mărimi nu au totdeauna dimensiunile unui impuls. În loc de componente generalizate ale impulsurilor, mărimile definite prin (2—2) sînt curent numite *coordonate* ale impulsurilor. Ele sînt funcții liniare de componentele vitezelor generalizate. În adevăr, plecînd de la expresia energiei T:

$$T = \sum_i \frac{1}{2} m_i \dot{x}_i^2 \tag{2—3}$$

și ținînd seamă de (1—22), rezultă succesiv:

$$T = \sum_i \frac{1}{2} m_i \dot{x}_i^2 = \frac{1}{2} \sum_i m_i \left(\frac{\partial x_i}{\partial q_1} \dot{q}_1 + \frac{\partial x_i}{\partial q_2} \dot{q}_2 + \ldots \frac{\partial x_i}{\partial q_f} \dot{q}_f \right)^2 =$$

$$= \frac{1}{2} \sum (P_{11} \dot{q}_1^2 + P_{22} \dot{q}_2^2 + \ldots + 2P_{12} \dot{q}_1 \dot{q}_2 + \ldots) \tag{2—4}$$

Din (2—2) și (2—4) se obține:

$$p_k = P_{1k} \dot{q}_1 + P_{2k} \dot{q}_2 + \ldots + P_{fk} \dot{q}_f, \tag{2—5}$$

ceea ce demonstrează dependența liniară a coordonatelor impulsurilor de componentele vitezelor generalizate.

Se poate arăta că determinantul sistemului (2—5) nu este nul și sistemul de ecuații poate fi rezolvat în raport cu $\dot{q}_1$ și invers, componentele vitezelor $\dot{q}$ sînt funcții liniare de coordonatele impulsurilor p_k. Exprimînd ecuațiile de mișcare cu ajutorul impulsurilor generalizate se obține *forma canonică* a ecuațiilor de mișcare datorată lui Hamilton, care poate forma cu succes punctul de plecare pentru abordarea unor importante probleme de mecanică și de fizică. Introducînd coordonatele generalizate ale impulsurilor din (2—2) în ecuația lui Lagrange (1—32), rezultă:

$$\frac{dp_k}{dt} = \frac{\partial L(q_k, \dot{q}_k)}{\partial q_k}. \tag{2—6}$$

BCU / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Introducerea coordonatelor p_k este însă incompletă deoarece funcţia lui Lagrange conţine $\dot{q}_k$ în loc de p_k. Cu ajutorul relaţiei (2—5) s-ar putea exprima $\dot{q}_k$ prin p_k. Cu mult mai uşor se ajunge la scop introducînd o nouă funcţie H de q_k şi p_k, prin ecuaţia:

$$H = \sum_k p_k \dot{q}_k - L(q_k, \dot{p}_k). \tag{2—7}$$

Formînd diferenţiala totală a acestei funcţii, se obţine:

$$dH = \sum_k \left(\frac{\partial H}{\partial q_k} dq_k + \frac{\partial H}{\partial p_k} dp_k \right) = \sum_k p_k d\dot{q}_k + \sum_k \dot{q}_k dp_k - \sum_k \frac{\partial L}{\partial q_k} dq_k -$$

$$- \sum_k \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_k} d\dot{q}_k. \tag{2—8}$$

Cum energia potenţială nu depinde de $\dot{q}_k$, se poate scrie:

$$\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_k} = \frac{\partial T}{\partial \dot{q}_k} = p_k.$$

Deci termenii întîi şi patru din (2—8) se anulează, iar prin identificarea coeficienţilor rezultă:

$$\frac{\partial H}{\partial q_k} = -\frac{\partial L}{\partial q_k}, \quad \frac{\partial H}{\partial p_k} = \dot{q}_k = \frac{dq_k}{dt}. \tag{2—9}$$

Din ecuaţia lui Lagrange se obţine relaţia:

$$\frac{\partial L}{\partial q_k} = \frac{d}{dt} \cdot \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_k} = \frac{d}{dt} \frac{\partial T}{\partial \dot{q}_k} = \frac{dp_k}{dt}.$$

Se obţin astfel ecuaţiile de mişcare ale lui Hamilton în forma canonică:

$$\frac{dq_k}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_k}, \quad \frac{dp_k}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial q_k}. \tag{2—10}$$

Cînd asupra unui sistem acţionează forţe care derivă de la un potenţial — forţe conservative — semnificarea funcţiei lui Hamilton H este simplă. În adevăr, formînd derivata totală a acesteia în raport cu timpul rezultă:

$$\frac{dH}{dt} = \sum_k \frac{\partial H}{\partial q_k} \frac{dq_k}{dt} + \sum_k \frac{\partial H}{\partial p_k} \frac{dp_k}{dt}. \tag{2—11}$$

În virtutea ecuaţiilor canonice (2—10), expresia obţinută este nulă: funcţia lui Hamilton este deci o constantă a sistemului. Totodată, ţinînd seamă de (2—2), se poate scrie:

$$\sum p_k \dot{q}_k = \sum_k \dot{q}_k \frac{\partial T}{\partial \dot{q}_k}.$$

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Aplicînd teorema lui Euler privind funcțiile omogene se obține relația:

$$\sum \dot{q}_k \frac{\partial T}{\partial \dot{q}_k} = 2T.$$

Comparînd aecest rezultat cu (2—7), rezultă:

$$H(q_k p_k) = 2T-(T-U) = T + U = E.$$

Funcția H este deci egală cu energia totală E a sistemului.

3. PRINCIPIUL LUI HAMILTON AL ACȚIUNII MINIME

Pe lîngă formele date de Lagrange și Hamilton ecuațiilor de mișcare ale unui sistem, în coordonate generalizate, mai există o a treia importantă formă. Spre deosebire de primele două forme, aceasta din urmă nu este dată prin ecuații diferențiale ci printr-o condiție numită *de extremă*. Pentru precizare să considerăm integrala definită:

$$I = \int_{x_0}^{x_1} F(x,\ y,\ y')\,dx \tag{3—1}$$

în care funcția $F(x, y, y')$ depinde de x, y și de prima derivată y'. Se pune problema pentru care funcție $y(x)$, integrala I ia o *valoare extremă*, maximă sau minimă? Soluționarea acestei probleme formează tema fundamentală a calculului variațional.

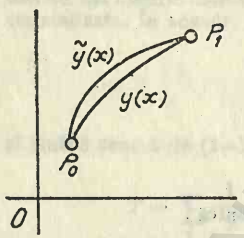


Fig. 1

Vom încerca să raportăm problema astfel formulată la determinarea valorii extreme a unei funcții cunoscute. În acest scop să considerăm pe lîngă funcția y, funcții apropiate $\tilde{y}$, definite în felul următor. Fie ε o mărime foarte mică, iar $\eta(x)$ o funcție de x oarecare, continuă ca și primele două derivate, în intervalul de integrare. În locul funcțiilor y și y' vom introduce funcțiile învecinate $\tilde{y} = y + \varepsilon\eta$ și $\tilde{y}' = y' + \varepsilon\eta'$ cu condiția ca funcțiile $\tilde{y}$ să coincidă la limitele intervalului de integrare cu funcția $y(x)$: fig. 1.

Pentru aceasta, funcția arbitrară η trebuie să se anuleze la limitele acestui interval. În felul acesta diferitele curbe admise între punctele P_0, P_1 urmează să treacă prin aceste puncte.

Introducînd funcția $\tilde{y}(x)$ în integrala (3—1), aceasta devine o funcție de ε. Pentru ca funcția $y(x)$ să dea integralei o valoare extremă trebuie ca $I(\varepsilon)$ să ia o valoare extremă pentru $\varepsilon = 0$, adică:

$$I(\varepsilon) = \int_{x_0}^{x} F(x, y + \varepsilon\eta,\ y' + \varepsilon\eta')\,dx = \text{Extremă, cînd } \varepsilon = 0. \tag{3—2}$$

Cu aceasta s-a ajuns la simpla determinare a valorii extreme a unei funcții. Condiția este ca:

$$\left(\frac{dI}{d\varepsilon}\right)_{\varepsilon=0} = 0. \tag{3—3}$$

Dezvoltînd funcția F în serie Taylor după puterile mărimii ε, obținem:

$$I(\varepsilon) = \int_{x_0}^{x} \left[F(x, y, y') + \varepsilon\eta \frac{\partial F}{\partial y} + \varepsilon\eta' \frac{\partial F}{\partial y'} + \text{termenii în } \varepsilon^2, \varepsilon^3 \ldots \right] dx. \tag{3—4}$$

BCU IAȘI CENTRU UNIVERSITY LIBRARY

Diferențiind sub semnul sumă în raport cu ε, rezultă:

$$\frac{dI}{d\varepsilon} = \int_{x_0}^{x_1} \left[\eta \frac{\partial F}{\partial y} + \eta' \frac{\partial F}{\partial y'} + \text{termeni în } \varepsilon, \varepsilon^2 \dots \right] dx. \qquad (3-5)$$

Această expresie se anulează cînd $\varepsilon = 0$. Termenii în ε dispar de la sine și pentru valoarea extremă rămîne condiția:

$$\int_{x_0}^{x_1} \left(\eta \frac{\partial F}{\partial y} + \eta' \frac{\partial F}{\partial y'} \right) dx = 0. \qquad (3-6)$$

Termenul al doilea poate fi pus sub o altă formă în urma integrării prin părți:

$$\int_{x_0}^{x_1} \eta' \frac{\partial F}{\partial y} dx = \eta \frac{\partial F}{\partial y} \Big|_{x_0}^{x_1} - \int_{x_0}^{x_1} \eta \frac{d}{dx} \frac{\partial F}{\partial y'} dx.$$

Primul termen din dreapta egalității este nul deoarece η se anulează la limitele de integrare. Deci:

$$\frac{dI}{d\varepsilon} = \int_{x_0}^{x} \eta \left[\frac{\partial F(x, y, y')}{\partial y} - \frac{d}{dx} \frac{\partial F(x, y, y')}{\partial y'} \right] dx = 0. \qquad (3-7)$$

Deoarece η este o funcție arbitrară, integrala se anulează pentru oricare funcție η numai dacă expresia din paranteza de sub semnul sumă este egală cu zero. Obținem astfel ecuația diferențială a lui Euler-Lagrange:

$$\frac{d}{dx} \frac{\partial F(x, y, y')}{\partial y'} - \frac{\partial F(x, y, y')}{\partial y} = 0, \qquad (3-8)$$

pe care trebuie să o satisfacă y pentru ca integrala I să ia o valoare extremă.

Comparînd ecuația lui Lagrange (1—32) cu ecuația lui Euler-Lagrange (3—8) se vede imediat că ele sînt identice. Pentru a obține ecuația (1—32) este suficient să înlocuim în (3—8) variabila x prin timpul t, iar funcția F prin funcția lui Lagrange L. Ecuațiile lui Lagrange (1—32) corespund deci unei valori extreme a integralei:

$$\int_{t_0}^{t_1} L \, dt = \int_{t_0}^{t_1} (T-U) \, dt. \qquad (3-9)$$

Integrala funcției lui Lagrange în raport cu timpul se numește *acțiune* sau *funcție de acțiune*, A. Ecuațiile de mișcare pot fi acum exprimate în felul următor: Mișcarea unui sistem după legile mecanicii se caracterizează prin aceea că integrala în raport cu timpul a funcției lui Lagrange, adică funcția de acțiune, între două poziții ale sistemului, are o valoare extremă. Acest enunț formează *principiul lui Hamilton al acțiunii minime*. În formule, principiul poate fi scris astfel:

$$\delta A = \delta \int_{t_0}^{t_1} L \, dt = \delta \int_{t_0}^{t_1} (T-U) \, dt = \delta \int_{t_0}^{t_1} (2T-E) \, dt = 0. \qquad (3-10)$$

unde E reprezintă energia totală a sistemului. Acțiunii A însăși îi revine expresia generală:

$$A = \int L \, dt = \int (T-U) \, dt = \int (2T - E) \, dt. \qquad (3-11)$$

BCU "ALEXANDRU IOAN CUZA" UNIVERSITY LIBRARY

Deoarece pentru sisteme conservative energia E este o constantă, mai putem scrie :

$$A = \int 2T\,dt - Et = S - Et. \tag{3—12}$$

S se mai numește și *funcție prescurtată de acțiune* sau *acțiune prescurtată* [1].

APENDICE IX

ELEMENTE DIN CALCULUL PROBABILITĂȚILOR [2]

1. DEFINIȚII ȘI TEOREME GENERALE

Cele mai simple exemple abordate cu ajutorul calculului probabilităților au fost jocurile de noroc. O slăbiciune omenească a participat astfel la dezvoltarea unui domeniu care cu timpul s-a îndepărtat mult de punctul său de plecare pentru a îmbrățișa teme care interesează multe ramuri de activitate : științele naturii, statistica, informatica, ...

Pentru fixarea noțiunilor să considerăm, dintre jocurile de noroc, aruncarea zarurilor, care constituie un exemplu deosebit de simplu. Aruncînd un zar cubic, perfect omogen, fiecare din cele șase numere de pe fețe are șanse egale să ajungă deasupra. Să numim *eveniment* apariția unui anumit număr (spre exemplu doi) la aruncarea zarului. Se spune că apariția celor 6 numere de pe fețele zarului sînt evenimente de *egală probabilitate* sau la fel de probabile.

Deoarece în urma aruncării zarului nu pot apărea două numere în același timp, apariția oricăruia din numere reprezintă un *caz exclusiv*. Totodată cele șase evenimente — apariția numerelor de la 1 la 6 — *sînt exhaustive* deoarece există șase și numai șase moduri în care poate cădea zarul.

După introducerea acestor noțiuni, putem defini *probabilitatea matematică* : Dacă, în aceleași condiții, există n cazuri exhaustive, mutual exclusive și egal de probabile și m din acestea sînt favorabile unui eveniment A, atunci probabilitatea matematică a evenimentului A este definită prin raportul m/n.

Pentru aplicarea acestei definiții să considerăm, spre exemplu, probabilitatea de a obține numărul trei pe fața de sus a zarului printr-o singură aruncare : este evenimentul A din definiție. Există însă șase cazuri exclusive și egal de probabile — $n = 6$ — și anume un caz favorabil evenimentului dorit, $m = 1$. Deci probabilitatea matematică ca să iasă numărul trei este 1/6. La fel, șansa de a obține oricare număr dintr-o singură arnuncare a zarului este 1/6, iar suma probabilităților celor șase evenimente exhaustive este egală cu unitatea $\left(6 \times \frac{1}{6}\right)$. Unitatea este totodată probabilitatea matematică maximă a unui eveniment și caracterizează *certitudinea* producerii sale. Spre exemplu, probabilitatea ca orice număr să cadă deasupra la aruncarea

---

[1] Pentru expuneri mai complete : M. Drăgan, „Introducere matematică în fizica teoretică modernă", I, București, 1954, p. 296—334; Caius Iacob, „Mecanica teoretică", București, 1971, p. 638—687; G. Joos, „Lehrbuch der theoretischen Physik", Leipzig, 1939, p. 98—119.

[2] Pentru expuneri mai complete : M. Dole, „Introduction to Statistical Thermodynamics", New York, 1954, p. 10.
Caius Iacob, „Curs de matematici superioare", București, 1957, p. 952.
Vaclav Fabian, „Statistische Methoden", Berlin, 1968, p. 24—107.

zarului $\left(n = 6, m = 6, \frac{m}{n} = 1 \right)$. Cînd nu există nici un caz favorabil evenimentului A și $m = 0$, probabilitatea acestui eveniment este zero : evenimentul constituie o imposibilitate. Probabilitatea matematică a unui eveniment satisface deci condiția : $0 \leqslant \frac{m}{n} \leqslant 1$.

Teorema probabilității totale. Probabilitatea totală a unui eveniment A este egală cu suma probabilităților formelor sale mutual exclusive $A_1, A_2, \ldots A_n$. Să considerăm, spre exemplu, probabilitatea de a obține un total de f puncte la aruncarea a două zaruri. Există 6 moduri mutual exclusive prin care f poate fi obținut :

Primul zar :	1	2	3	4	5	6
Al doilea zar :	6	5	4	3	2	1

Cazurile sînt mutual exclusive fiindcă 7 nu mai poate fi obținut în alt mod printr-o singură aruncare a celor două zaruri. Probabilitatea de a obține 7 prin prima combinație este 1/36. În adevăr, există un singur mod de a obține 1 la primul zar și 6 la al doilea. Există însă 36 moduri (6×6) mutual exclusive și egal de probabile în care se pot așeza cele două zaruri. La fel, probabilitatea fiecăruia din cele 6 cazuri grupate sus este 1/36. Există deci 6 cazuri favorabile, fiecare de probabilitatea 1/36, și probabilitatea totală este $\frac{6}{36} = \frac{1}{6}$.

Teorema probabilității compuse. Probabilitatea ca două evenimente independente A și B să aibă loc simultan este egală cu produsul probabilităților lor. Dacă P_A și P_B sînt probabilitățile matematice ale evenimentelor A și B, probabilitatea P_{AB} ca ele să se petreacă simultan este dată de relația :

$$P_{AB} = P_A P_B. \tag{1—1}$$

În exemplul precedent, probabilitatea ca la aruncarea celor două zaruri să iasă 1 la primul zar și 6 la al doilea este $\frac{1}{6} \times \frac{1}{6} = \frac{1}{36}$.

Să mai ilustrăm cele două teoreme prin următorul exemplu. O urnă conține 2 bile albe și 3 roșii. Bilele sînt indiscernabile, cu excepția culorii fiecăreia. Se trag din urnă trei bile succesiv. Care este probabilitatea ca a treia bilă să fie albă? Să însemnăm cu A bilele albe, iar cu R pe cele roșii. Modurile posibile în care pot fi trase cele 3 bile în secvențe care se termină cu o bilă albă sînt date în tabloul următor :

$R\ A\ A$	$P_{RAA} = \frac{3}{5} \cdot \frac{2}{4} \cdot \frac{1}{3} = \frac{1}{10}$	Probabilitatea totală 2/5.
$A\ R\ A$	$P_{ARA} = \frac{2}{5} \cdot \frac{3}{4} \cdot \frac{1}{3} = \frac{1}{10}$	
$R\ R\ A$	$P_{RRA} = \frac{3}{5} \cdot \frac{2}{4} \cdot \frac{2}{3} = \frac{2}{10}$	

În dreapta tabloului sînt date probabilitățile fiecărei țesături și fiecărei secvențe. Probabilitatea totală de a încheia secvența celor trei trageri cu o bilă albă este suma probabilităților celor trei secvențe P_{RAA}, P_{ARA} și P_{RRA}.

2. PERMUTĂRI, ARANJAMENTE, COMBINĂRI. COMPLEXIONI

În fizică și îndeosebi în mecanica statistică se pune adesea problema determinării numărului de moduri în care un număr dat de obiecte poate fi aranjat în diferite configurații. Astfel, numărul P_n de *permutări* a n obiecte reprezintă numărul modurilor în care pot fi așezate cele n obiecte, indiferent de ordinea așezării. Se poate arăta că cele n permutări sînt date de expresia :

$$P_n = 1 \cdot 2 \cdot 3 \ldots n = n! \tag{2-1}$$

Numim *aranjamente* A_n^m a n obiecte luate cîte m, numărul modurilor în care m obiecte pot fi scoase din cele n obiecte date. Obiectele scoase pot diferi nu numai prin natura lor ci și prin ordine. Numărul A_n^m este dat de expresia :

$$A_n^m = n\,(n-1)\,(n-2) \ldots (n-m+1). \tag{2-2}$$

Înmulțind și împărțind această expresie cu $(n-m)!$ se obține expresia echivalentă

$$A_n^m = \frac{n!}{(n-m)!}. \tag{2-3}$$

Se numesc *combinări* C_n^m de n obiecte luate cîte n sau *compelexioni* numărul modurilor în care m obiecte pot fi scoase din cele n obiecte așa ca obiectele scoase să difere numai prin natura lor. Numărul combinărilor este de $m!$ mai mic decît al aranjamentelor deoarece eliminînd aranjamentele care diferă prin ordine, numărul acestora se micșorează cu un factor egal cu numărul modurilor în care pot fi permutate cele m obiecte. Deci, numărul complexionilor este :

$$C_n^m = \frac{n!}{(n-m)!\,m!}. \tag{2-4}$$

Această ecuație poate fi generalizată pentru cazul cînd din tabloul celor n obiecte se scot m_1, m_2, ... obiecte. Se obține expresia :

$$\overline{C}_n^{m_1 m_2 \ldots} = \frac{n!}{m_1!\,m_2! \ldots}. \tag{2-5}$$

Ecuația (2—5) este importantă în tratarea legii de distribuție a lui Boltzmann.

3. ÎNCERCĂRI. PROBABILITATE A PRIORI. PONDERE STATISTICĂ

Prin *încercare* se înțelege un eveniment cum ar fi aruncarea unei monede sau zar, tragerea la întîmplare a unei cărți de joc, aruncarea unui număr de bile în cutii diferite ... Fiecare încercare poate constitui un succes sau un eșec. La aruncarea unei monede, spre exemplu, ieșirea stemei poate fi considerată succes pe cînd a reversului, eșec. Însemnînd prin p probabilitatea unui succes, iar prin q probabilitatea unui eșec, putem scrie :

$$p + q = 1, \tag{3-1}$$

deoarece este cert că încercarea poate fi ori succes, ori eșec.

Dacă încercarea se repetă de n ori, probabilitatea ca toate cele n încercări să fie succese este p^n, iar probabilitatea ca toate cele n încercări să fie eșecuri este q^n. Din (3—1) rezultă :

$$p^n = (1 - q)^n.$$

BCU "MIHAI EMINESCU" CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Probabilitatea W ca prin n încercări să rezulte m succese și $n-m$ eșecuri este dată de expresia :

$$W = \frac{n!}{(n-m)!\,m!}\, p^m q^{n-m}. \tag{3—2}$$

Produsul $p^m q^{n-m}$ reprezintă probabilitatea de a obține m succese și $n-m$ eșecuri într-un singur mod, iar primul termen din expresie redă numărul modurilor în care pot fi efectuate cele n încercări pentru a rezulta m succese și $n-m$ eșecuri.

Simbolul p reprezintă *probabilitatea a priori* a unui succes, iar q *probabilitatea a priori* pentru un eșec. În cazul unei monede omogene (neponderată), spre exemplu, $p = 1/2$ deoarece probabilitatea a priori de a ieși stema sau reversul este 1/2.

În cazul încercărilor repetate cu moneda, combinațiile stemă-revers, pot fi exprimate cu ajutorul formulei binomiale :

$$(p+q)^n = p^n + C_n^1 p^{n-1} q + C_n^2 p^{n-2} q^2 + \ldots + C_n^m p^{n-m} q^m + \ldots + q^n. \tag{3—3}$$

Exponentul fiecăruia din simbolurile p și q indică de cîte ori iese stemă sau revers în combinația reprezentată prin fiecare termen din formulă. Suma exponenților din fiecare termen este egal cu numărul de încercări n, iar coeficienții sînt egali cu numărul modurilor în care are loc ombinația considerată stemă-revers.

Dacă încercările duc la mai mult de două evenimente (succes-eșec) cum este cazul la aruncarea zarului (cînd se pot produce 6 evenimente), atunci combinațiile se obțin ridicînd la puterea n suma Σp_i, care înlocuiește binomul $p+q$. Coeficientul polinomial al termenului Πp_i^m din suma Σp_i este atunci :

$$\frac{n!}{\prod_{i=1}^{r} m_i!}, \tag{3—4}$$

unde $\sum_{i=1}^{r} m_i = n$, iar r este numărul membrilor p_i din sumă.

Să considerăm și cazul cînd evenimentele nu au aceeași pondere. Dacă, spre exemplu stema de la o monedă are o pondere de două ori mai mare decît reversul monedei, atunci $p = 2/3$ $q = 1/3$. În general, probabilitatea W a unei serii de evenimente n, compuse dintr-un număr de părți, din care fiecare are probabilitatea a priori ω, este dată de expresia :

$$W = \frac{n!}{\prod_{s=1}^{r} n_s!} \prod_{s=1}^{r} \omega_s^{n_s}. \tag{3—5}$$

Expresii de forma (3—5) se întîlnesc la aplicații ale statisticii termodinamice.

4. VALORILE FACTORIALELOR

Este ușor de verificat că $n!$ poate fi obținut din integrala *i*

$$n! = \int_0^\infty x^n \, e^{-x} \, dx. \tag{4—1}$$

O expresie cu termenii în n este următoarea [1] :

$$n! = n^n e^{-n} \sqrt{2\pi n}\; e^{f(n)}, \tag{4—2}$$

[1] Caius Iacob, „Curs de matematici superioare", București, 1957, p. 961.

unde :

$$\frac{1}{12\left(n+\frac{1}{2}\right)} < f(n) < \frac{1}{12n} \cdot$$

Pentru valori mari ale lui n, $f(n) \to 0$, iar factorul $e^{f(n)} \to 1$ și (4—2) se reduce la forma :

$$n\,! = n^n\, e^{-n} \sqrt{2\pi n}. \tag{4—3}$$

În cele mai multe cazuri intervine $\ln n\,!$ care se obține imediat din (4—3)

$$\ln n\,! = n \ln n - n + 1/2 \ln n + 1/2 \ln 2\pi. \tag{4—4}$$

Cînd n este foarte mare, ultimii doi termeni din (4—4) pot fi neglijați față de primii doi, rezultînd :

$$\ln\ n\,! = n \ln n - n. \tag{4—5}$$

Expresia (4—5) este obișnuit numită aproximația lui Stirling deși atît (4—3) cît și (4—4) sînt de asemenea, forme ale aproximației lui Stirling.

APENDICE X

UNGHIURILE LUI EULER

Pentru studiul mișcării unui solid în jurul unui punct fix se utilizează două sisteme de coordonate : un sistem fix, $Oxyz$ și un sistem mobil $Ox_1y_1z_1$, invariabil legat de corpul solid (fig. 1). Coordonatele $x_1y_1z_1$ ale unui punct M al solidului, în raport cu sistemul mobil $Ox_1y_1z_1$, se exprimă în funcție de coordonatele aceluiași punct în sistemul fix de coordonate $Oxyz$, prin relațiile de transformare

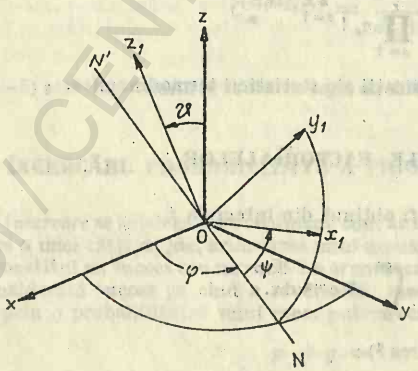


Fig. 1. — Unghiurile lui Euler.

$$\begin{aligned} x_1 &= \alpha_1 x + \beta_1 y + \gamma_1 z, \\ y_1 &= \alpha_2 x + \beta_2 y + \gamma_2 z, \\ z_1 &= \alpha_3 x + \beta_3 y + \gamma_3 z, \end{aligned} \tag{1}$$

BCU IAȘI / CENTRUL UNIVERSITY LIBRARY

în care $\alpha_1, \beta_1, \gamma_1, \alpha_2, \beta_2, \gamma_2, \alpha_3, \beta_3, \gamma_3$, sînt cosinusurile directoare. Poziția triedrului $Ox_1y_1z_1$ este definită față de triedrul $Oxyz$ prin cele 9 cosinusuri directoare. Din cauza ortogonalității sistemelor de referință, există însă 6 relații între cosinusurile directoare :

$$\begin{aligned} \alpha_1^2 + \beta_1^2 + \gamma_1^2 &= 1 \qquad & \alpha_1\alpha_2 + \beta_1\beta_2 + \gamma_1\gamma_2 &= 0, \\ \alpha_2^2 + \beta_2^2 + \gamma_2^2 &= 1 \qquad & \alpha_2\alpha_3 + \beta_2\beta_3 + \gamma_2\gamma_3 &= 0, \\ \alpha_3^2 + \beta_3^2 + \gamma_3^2 &= 1 \qquad & \alpha_3\alpha_1 + \beta_3\beta_1 + \gamma_3\gamma_1 &= 0. \end{aligned} \tag{2}$$

Poziția triedrului mobil în raport cu triedrul fix este deci complet determinată numai prin trei parametri convenabili. Un astfel de sistem de parametri a fost introdus de Euler, efectuînd trecerea de la sistemul fix la sistemul mobil prin trei rotații succesive, de unghiuri determinate în jurul a trei axe de rotație comvenabil alese : sînt unghiurile lui Euler φ, ψ, ϑ. Primele două sînt definite față de dreapta NN', numită *linie nodală*, care se află la intersecția planelor xOy și x_1Oy_1. Sensul pozitiv pe această dreaptă se alege de la N' la N : fig. 1.

Cele trei rotații amintite sînt următoarele :

1. O rotație a axei Ox în jurul axei Oz (în sens direct), cu unghiul φ, pînă ce aceasta se suprapune peste ON. Unghiul $\varphi = (Ox, ON)$ este *unghiul de rotație proprie*.

2. O rotație de unghi ϑ în jurul liniei nodale NN'. Unghiul $\vartheta = (Oz, Oz_1)$ este *unghiul de nutație*.

3. O rotație a dreptei NN', cu unghiul ψ, pînă se suprapune peste Ox_1. Unghiul $\psi = (ON, Ox_1)$ este *unghiul de precesie*.

Cu ajutorul unghiurilor lui Euler, vectorii unitari $\boldsymbol{i}_1$, $\boldsymbol{j}_1$, $\boldsymbol{k}_1$ ai axelor $Ox_1y_1z_1$, pot fi exprimați în funcție de vectorii unitari $\boldsymbol{i}$, $\boldsymbol{j}$, $\boldsymbol{k}$ ai axelor fixe. Se obțin relațiile [1] :

$$\begin{aligned} \boldsymbol{i}_1 &= (\cos\varphi\cos\psi - \sin\varphi\sin\psi\cos\vartheta)\,\boldsymbol{i} + (\sin\varphi\cos\psi + \cos\varphi\sin\psi\cos\vartheta)\,\boldsymbol{j} + \sin\vartheta\sin\psi\,\boldsymbol{k}, \\ \boldsymbol{j}_1 &= (-\cos\varphi\sin\psi - \sin\varphi\cos\psi\cos\vartheta)\,\boldsymbol{i} + (-\sin\varphi\sin\psi + \\ &\qquad + \cos\varphi\cos\psi\cos\vartheta)\,\boldsymbol{j} + \sin\vartheta\cos\psi\,\boldsymbol{k}, \\ \boldsymbol{k}_1 &= \sin\varphi\sin\vartheta\,\boldsymbol{i} - \cos\varphi\sin\vartheta\,\boldsymbol{j} + \cos\vartheta\,\boldsymbol{k}. \end{aligned} \tag{3}$$

Comparînd relațiile (1), (3) se obțin expresiile cosinusurilor directoare în funcție de unghiurile φ, ψ, ϑ :

$$\begin{aligned} \alpha_1 &= \cos\varphi\cos\psi - \sin\varphi\sin\psi\cos\vartheta, \\ \beta_1 &= \sin\varphi\cos\psi + \cos\varphi\sin\psi\cos\vartheta, \\ \gamma_1 &= \sin\psi\sin\vartheta, \\ \alpha_2 &= -\cos\varphi\sin\psi - \sin\varphi\cos\psi\cos\vartheta, \\ \beta_2 &= -\sin\varphi\sin\psi + \cos\varphi\cos\psi\cos\vartheta, \\ \gamma_2 &= \cos\psi\sin\vartheta, \\ \alpha_3 &= \sin\varphi\sin\vartheta, \\ \beta_3 &= -\cos\varphi\sin\vartheta, \\ \gamma_3 &= \cos\vartheta. \end{aligned} \tag{4}$$

Acest rezultat poate fi scris și sub forma următorului tablou de transformare :

	x	y	z
x_1	$\cos\varphi\cos\psi - \sin\varphi\sin\psi\cos\vartheta$	$\sin\varphi\cos\psi + \cos\varphi\sin\psi\cos\vartheta$	$\sin\psi\sin\vartheta$
y_1	$-\cos\varphi\sin\psi - \sin\varphi\cos\psi\cos\vartheta$	$-\sin\varphi\sin\psi + \cos\varphi\cos\psi\cos\vartheta$	$\cos\psi\sin\vartheta$
z_1	$\sin\varphi\sin\vartheta$	$-\cos\varphi\sin\vartheta$	$\cos\vartheta$

Din relațiile (3) se pot deduce și vectorii unitari $\boldsymbol{i}$, $\boldsymbol{j}$, $\boldsymbol{k}$ ai axelor fixe în funcție de vectorii unitari $\boldsymbol{i}_1$, $\boldsymbol{j}_1$, $\boldsymbol{k}_1$ ai axelor mobile. Spre exemplu :

$$\boldsymbol{k} = \sin\psi\sin\vartheta\cdot\boldsymbol{i}_1 - \cos\psi\sin\vartheta\cdot\boldsymbol{j}_1 + \cos\vartheta\cdot\boldsymbol{k}_1.$$

---

[1] Pentru efectuarea calculelor : MIRCEA DRĂGAN, „Introducere matematică în fizica teoretică modernă" I, București, 1957, p. 87 ; CAIUS IACOB, „Mecanică teoretică", București, 1971, p. 467 ; J. R. PARTINGTON, op. cit., IV, p. 651.

APENDICE XI

DEDUCEREA FUNCȚIEI ROTAȚIONALE DE PARTIȚIE A ROTATORULUI ASIMETRIC, CU AJUTORUL UNGHIURILOR LUI EULER[1)]

Pentru ca expresia funcției rotaționale de partiție să fie ușor de integrat, energia ε_r este separată într-o sumă de termeni pătratici. Rezultatul este:

$$\varepsilon_r = \frac{1}{2}\left(\frac{\sin^2\psi}{I_A} + \frac{\cos^2\psi}{I_B}\right)\left[p_\vartheta + \left(\frac{1}{I_B} - \frac{1}{I_A}\right)\times\right.$$

$$\left.\times \frac{\sin\psi\cos\psi}{\sin\vartheta\left(\frac{\sin^2\psi}{I_A} \cdot \frac{\cos^2\psi}{I_B}\right)}(p_\varphi - p_\psi\cos\vartheta)\right]^2 + \frac{1}{2\,I_A I_B \sin^2\vartheta}\times$$

$$\times \frac{1}{\frac{\sin^2\psi}{I_A} + \frac{\cos^2\psi}{I_B}}(p_\varphi - p_\psi\cos\vartheta)^2 + \frac{1}{2I_C}p_\psi^2 . \qquad (1)$$

Se fac următoarele substituții:

$$\frac{\sin^2\psi}{I_B} + \frac{\cos^2\psi}{I_B} = a,$$

$$p_\vartheta + \left(\frac{1}{I_B} - \frac{1}{I_A}\right)\frac{\sin\psi\cos\psi}{a\sin\vartheta}(p_\varphi - p_\psi\cos\vartheta) = b,$$

$$p_\varphi - p_\psi\cos\vartheta = c.$$

În urma acestor substituții, energia ε_r ia forma:

$$\varepsilon_r = \frac{1}{2}ab^2 + \frac{1}{2\,aI_A I_B\sin^2\vartheta}c^2 + \frac{1}{2I_C}p_\psi^2. \qquad (2)$$

Funcția de partiție Z_r este dată de integrala:

$$Z_r = \frac{1}{h^3}\int_{-\infty}^{+\infty}\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi}\int_0^{2\pi} e^{-\beta\left(\frac{1}{2}ab^2 + \frac{c^2}{2a\,I_A I_B\sin^2\vartheta} + \frac{1}{2I_C}p_\psi^2\right)} dp_\vartheta\, dp_\varphi\, dp_\psi\, d\vartheta\, d\varphi\, d\psi, \qquad (3)$$

---

1) S. Glasstone, „Theoretical Chemistry", Toronto, New York, London, 1948, p. 38
M. Dole, „Introduction to Statistical Thermodynamics", New York, 1954, p. 109.
J. E. Mayer, M. G. Mayer, „Statistical Mechanics", New York, London, 1963, p. 193.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

în care $\beta = 1/kT$, iar cele 6 coordonate din spațiul fazelor sînt p_ϑ, p_φ, p_ψ, ϑ, φ, ψ; celula elementară este h^3 ca și în spațiul de coordonatele p_x, p_y, p_z, x, y, z. Se integrează mai întîi în raport cu p_ϑ, utilizînd faptul că $\dfrac{\partial b}{\partial p_\vartheta} = 1$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta a b^2/2}\, dp_\vartheta = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta a b^2/2}\, db = \sqrt{\frac{2}{\beta a}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-x^2}\, dx = \sqrt{\frac{2\pi}{\beta}} \sqrt{\frac{1}{a}}. \tag{3}$$

Factorul $\sqrt{1/a}$ trebuie reținut sub semnul sumă, fiind funcție de ψ. În a doua integrală în raport cu p_φ se face uz de relația $\dfrac{\partial c}{\partial p_\varphi} = 1$:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \sqrt{\frac{1}{a}}\, e^{-\beta \frac{c^2}{2aI_AI_B \sin^2\vartheta}}\, dp_\varphi = \int_{-\infty}^{+\infty} \sqrt{\frac{1}{a}}\, e^{-\frac{c^2}{2aI_AI_B \sin^2\vartheta}}\, dc =$$

$$= \sqrt{\frac{2}{\beta} I_A I_B \sin\vartheta} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-x^2}\, dx = \sqrt{\frac{2\pi}{\beta} I_A I_B \sin\vartheta}. \tag{4}$$

Factorul $\sin\vartheta$ va fi introdus mai departe sub semnul sumă. Integrala următoare este:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \sin\vartheta\, e^{-\beta \frac{p_\psi^2}{2I_C}}\, dp_\psi = \sin\vartheta \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta \frac{p_\psi^2}{2I_C}}\, dp_\psi = \sin\vartheta \sqrt{\frac{2I_C}{\beta}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-x^2}\, dx =$$

$$= \sqrt{\frac{2\pi}{\beta}} I_C \sin\vartheta. \tag{5}$$

Rezultă deci:

$$Z_r = \frac{1}{h^3} \left(\frac{2\pi}{\beta}\right)^{3/2} (I_A I_B I_C)^{1/2} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \sin\vartheta\, d\vartheta\, d\varphi\, d\psi = 8\pi^2 \frac{1}{h^3} \left(\frac{2\pi}{\beta}\right)^{3/2} (I_A I_B I_C)^{1/2}. \tag{6}$$

Înlocuind factorul β prin valoarea sa și împărțind prin numărul de simetrie, se obține:

$$Z_r = \frac{\pi^{1/2}}{\sigma} \left(\frac{8\pi^2 I_A kT}{h^2}\right)^{1/2} \left(\frac{8\pi^2 I_B kT}{h^2}\right)^{1/2} \left(\frac{8\pi^2 I_C kT}{h^2}\right)^{1/2}. \tag{7}$$

Regăsim expresia (VII, 3—19) stabilită pe o cale mai simplă și mai directă,

APENDICE XII

EFECTUAREA INTEGRALEI $\int_0^\infty x^{1/2} e^{-x}\, dx$

Pentru efectuarea integralei:

$$I = \int_0^\infty x^{1/2} e^{-x} dx \tag{1}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

se recurge la substituția:

$$x = z^2, \tag{2}$$

cînd:

$$x^{1/2} = z, \quad dx = 2z\,dz,$$

iar integrala devine:

$$I = 2\int_0^\infty z^2\, e^{-z^2}\cdot dz. \tag{3}$$

Integrînd prin părți, se obține:

$$I = 2\int_0^\infty z^2\, e^{-z^2}\, dz = -\,ze^{-z^2}\Big|_0^\infty + \int_0^\infty e^{-z^2}\, dz.$$

Primul termen din dreapta egalității este egal cu zero. Deci:

$$I = \int_0^\infty e^{-z^2}\, dz.$$

În Apendice s-a arătat că această integrală este egală cu $\frac{\sqrt{\pi}}{2}$, valoare care a fost introdusă în ecuația (IX, 2—5).

APENDICE XIII

COEFICIENȚII DIN DEZVOLTAREA PENTRU 2 CENTRE

Vom considera dezvoltarea coeficientului $B^{|m|}_{n_a,n_b}(r_i, r_j; r_{ab})$ numai pentru următoarele două cazuri [1]:

— cele două distribuții de sarcini sînt separate printr-o distanță $r_{ab} > r_i + r_j$ (fig. 1*a*);

— cele două distribuții de sarcini se acoperă parțial și $(r_i - r_j) \leqslant r_{ab} \leqslant r_i + r_j$ (fig. 1*b*).

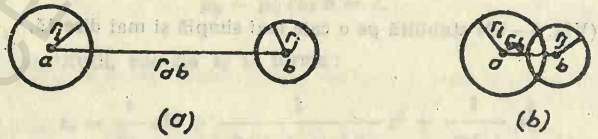


Fig. 1 — Pentru determinarea coeficienților din dezvoltarea pentru două centre.

În primul caz:

$$B^{|m|}_{n_a,n_b}(r_i, r_j, r_{ab}) = \frac{(-1)^{n_b+m}(n_a+n_b)!}{(n_a+m)!\,(n_b+m)!}\,\frac{r_i^{n_a}\, r_j^{n_b}}{r_{ab}^{n_a+n_b+1}}.$$

[1] J. O. Hirschfelder, C. F. Curtiss, R. B. Biron, op. cit., p. 900.

Mărimile care figurează în formulă au semnificările cunoscute.

În cazul al doilea :

$$B^{|m|}_{n_a,n_b}(r_i, r_j, r_{ab}) = \sum_{k,l} \frac{A_{n_a,n_b}(kl)}{D^{|m|}_{n_a,n_b}} \frac{r_i^{k-n_a-1} r_j^{l-n_b-1}}{r_{ab}^{k+l-n_a-n_b-1}} .$$

Valorile coeficienților A_{n_a,n_b} sînt tabelate [1] pentru n_a, n_b= 0,1,2,3 și valori apropiate ale lui m. Cele mai mari valori ale sumei $k + l$ sînt $2(n_a + n_b + 1)$. Funcțiile pentru $n_a > n_b$ nu sînt date deoarece pot fi determinate prin permutarea indicilor, conform regulii :

$$B^{|m|}_{n_a,n_b}(r_i, r_j ; r_{ab}) = (-1)^{n_a+n_b} B^{|m|}_{n_b,n_a}(r_j, r_i ; r_{ab})$$

APENDICE XIV

TEOREMA LUI HELLMANN-FEYNMAN [2]

Să considerăm un sistem format din ν nuclee și n electroni în care mișcările nucleelor și electronilor sînt separabile. Fie ψ funcțiile de undă electronice normalizate care satisfac ecuația lui Schrödinger și Φ_n nivelele de energie ale sistemului. Acestea pot fi exprimate prin ecuația :

$$\Phi_n = \int \overset{*}{\psi} H_e \psi \, d\tau, \tag{1}$$

în care H_e este hamiltonianul electronic, iar $d\tau = dr_1 dr_2 \cdots dr_n$. Forța $F_{\alpha x}$ care acționează asupra nucleului α, în direcția x este dată de relația :

$$F_{\alpha x} = -\frac{\partial \Phi_n}{\partial x_\alpha} = -\int \overset{*}{\psi} \frac{\partial H_e}{\partial x_\alpha} \psi \, d\tau - \int \frac{\partial \overset{*}{\psi}}{\partial x_\alpha} H_e \psi \, d\tau - \int \overset{*}{\psi} H_e \frac{\partial \psi}{\partial x_\alpha} d\tau. \tag{2}$$

Cum ψ și $\overset{*}{\psi}$ satisfac ecuația lui Schrödinger :

$$H_e \psi = \Phi_n \psi, \quad H_e \overset{*}{\psi} = \Phi_n \overset{*}{\psi}.$$

---

[1] J.O. Hirschfelder, C. F. Curtiss, R. B. Biron, op. cit., p. 901—904.

[2] H. Hellmann, „Einführung in die Quantenchemie", Leipzig, Wien, 1937, p. 285. B. P.. Feynman, *Phys. Rev.*, 56, 340 (1939). J. O. Hirschfelder, C. F. Curtiss, R. B. Bird, op. cit., p. 933.

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Deci ultimii doi termeni din (2) pot fi scrişi în felul următor:

$$-\Phi_n\left[\int \frac{\partial \overset{*}{\psi}}{\partial x_\alpha}\psi\, dr + \int \overset{*}{\psi}\frac{\partial \psi}{\partial x_\alpha}\, dr\right] = -\Phi_n \frac{\partial}{\partial x_\alpha}\int \overset{*}{\psi}\psi\, dr = 0. \tag{3}$$

Ţinînd seama de acest rezultat, ecuaţia (2) ia forma simplă:

$$F_{\alpha x} = -\int \overset{*}{\psi}\frac{\partial H_e}{\partial x_\alpha}\psi\, dr = -\int \overset{*}{\psi}\frac{\partial \Phi_n}{\partial x_\alpha}\psi\, dr. \tag{4}$$

Energia potenţială totală Φ a sistemului este însă:

$$\Phi_n = \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{n}\frac{e^2}{r_{ij}} - \sum_{i=1}^{n}\sum_{\alpha=1}^{\nu}\frac{Z_\alpha e^2}{r_{i\alpha}} + \frac{1}{2}\sum_{\alpha=1}^{\nu}\sum_{\substack{\beta=1\\ \alpha\neq\beta}}\frac{Z_\alpha Z_\beta\, e^2}{r_{\alpha\beta}}. \tag{5}$$

Limitîndu-ne numai la nucleul α, şi la forţele care acţionează asupra sa în direcţia x, cîtul diferenţial $\dfrac{\partial \Phi_n}{\partial x_\alpha}$ devine:

$$\frac{\partial \Phi_n}{\partial x_\alpha} = \frac{\partial}{\partial x_\alpha}\left[\sum_\beta{}' \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{r_{\alpha\beta}}\right] - \sum_i Z_\alpha e^2 \frac{\partial}{\partial \alpha_\alpha}\left(\frac{1}{r_{i\alpha}}\right). \tag{6}$$

Ultimul termen are strînsă legătură cu cîmpul electric $\tilde{E}_{\alpha x}$ produs de nucleu α în punctul ocupat de electronul i, în direcţia x:

$$E_{\alpha x} = Z_\alpha e \frac{\partial}{\partial x_\alpha}\left(\frac{1}{r_{i\alpha}}\right).$$

În urma acestor precizări, ecuaţia (4) devine:

$$F_{\alpha x} = -\frac{\partial}{\partial x_\alpha}\left(\sum_\beta{}' \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{r_{\alpha\beta}}\right) + \sum_i e\int \overset{*}{\psi}\psi\, E_{\alpha x}\, dr. \tag{7}$$

Introducînd densitatea electronilor ρ, definită prin (XIII, 4–2), rezultă:

$$F_{\alpha\alpha} = -\frac{\partial}{\partial x_\alpha}\left(\sum_\beta{}' \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{r_{\alpha\beta}}\right) + \int \rho\, \overline{E}_{\alpha x}\, dr. \tag{8}$$

Este ecuaţia (XIII, 4–1) de care ne-am folosit la analiza forţelor intermoleculare de repulsie.

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

APENDICE XV

CLUSTERE IREDUCTIBILE

În figura 1 sînt date clusterele ireductibile pentru $j=2$, $j=3$ și $j=4$. Cu excepția clusterului a două molecule ($j=2$) în celelalte diagrame există cel puțin două segmente complet independente între două perechi de molecule care nu se intersectează pe nici un cerculeț. Diagramele care îndeplinesc această cerință se numesc diagrame *dublu conectate* sau cu *conexiuni duble*. Clusterele ireductibile sînt definite ca produse de funcții f_{ij} asociate cu diagrame dublu conectate. Spre exemplu, clusterul din figura 2 constă din două clustere ireductibile pentru care $j=2$, un cluster ireductibil pentru care $j=3$ și un cluster ireductibil pentru $j=4$.

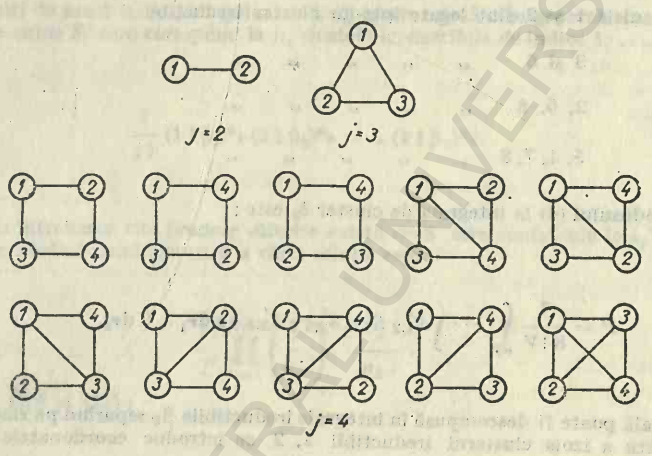


Fig. 1.

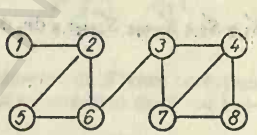


Fig. 2

Suma clusterelor ireductibile $S'_{i,j,k\cdots}$ este definită ca sumă a diferiților termeni care conectează moleculele $i, j, k\ldots$ într-un cluster ireductibil. Spre exemplu:

$$S'_{1,2} = f_{1,2}. \tag{1}$$

$$S'_{1,2,3} = f_{1,2}\, f_{1,3}\, f_{2,3} \tag{2}$$

$S'_{1,2,3,4}$ este suma a 10 termeni care corespund clusterelor ireductibile din figura 1 pentru $j=4$.

ECU IASI / CENTRUL UNIVERSITAR LIBRARY

Integrala β_k de cluster ireductibil este definită prin expresia :

$$\beta_k = \frac{1}{k!V}\int_V \cdots \int S'_{1;2\cdots k+1}\, d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_{k+1}, \tag{3}$$

în care k este *indicele* clusterului ireductibil. Clusterul ireductibil de indice k conține $k+1$ molecule.

Se pune problema să se găsească o relație între b_j și β_k. În acest scop să considerăm, spre exemplu produsul :

$$S'_{1,2}\, S'_{3,6}\, S'_{2;5,6}\, S'_{3,4,7\cdot 8}, \tag{4}$$

Acest produs conține toți termenii din $S_{1,2,\cdots 8}$ adică din expresia integralei b_j care satisface condițiile :

— moleculele 1 și 2 sînt legate într-un cluster ireductibil

— „ 3 și 6 „ „ „ „ „

— „ 2, 5, 6 „ „ „ „ „

— „ 3, 4, 7, 8 „ „ „ „ „

Contribuția produsului (4) la integrala de cluster b_8 este :

$$I' = \frac{1}{8!V}\int_V \cdots \int S'_{1,2}\, S'_{3,6}\, S'_{2;5\,6}\, S'_{3,4,7,8}\, d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_8. \tag{5}$$

Această integrală poate fi descompusă în integrale ireductibile β_k separînd pe rînd clusterele ireductibile. Pentru a izola clusterul ireductibil 1, 2, se introduc coordonatele relativ la molecula 2 :

$$I' = \frac{1}{8!V}\int_V \cdots \int S'_{1,2}\, S'_{3,6}\, S'_{2;5;6}\, S'_{3;4;7,8}\, d\mathbf{r}_1\, d\mathbf{r}_{12}\, d\mathbf{r}_{23} \cdots d\mathbf{r}_{28}. \tag{6}$$

Cum r_{12} se află numai în $S'_{1,2}$:

$$\begin{aligned} 8!I' &= \left(\int S'_{1,2}\, d\mathbf{r}_{12}\right)\left(\int_V \cdots \int S'_{3,6}\, S'_{2;5,6}\, S'_{3;4;7,8}\, d\mathbf{r}_{23} \cdots d\mathbf{r}_{2,8}\right) \\ &= \left(\frac{1}{V}\int_V \left(S'_{1,2}\, d\mathbf{r}_1\, d\mathbf{r}_2\right)\right)\left(\int_V \cdots \int S'_{3,6}\, S'_{2;5;6}\, S'_{3,4;7,8}\, d\mathbf{r}_2 \cdots d\mathbf{r}_8\right) \\ &= \frac{\beta_1}{V}\int_V \cdots \int S'_{3,6}\, S'_{2,5;6}\, S'_{3,4;7,8}\, d\mathbf{r}_2 \cdots d\mathbf{r}_8. \end{aligned} \tag{7}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Schimbînd coordonatele relative, de astă dată în raport cu molecule 6 pentru a separa clusterul ireductibil 2, 5, 6, se obține :

$$8\,!I' = !\beta_1 \left(\frac{1}{V}\int_V \dots \int S'_{2,5,6}\, d\mathbf{r}_2\, d\mathbf{r}_5\, d\mathbf{r}_6\right)\left(\frac{1}{V}\int_V \dots \int S'_{3,6}\, S'_{2,4,7,8}\, d\mathbf{r}_3\, d\mathbf{r}_4 [d\mathbf{r}_6 d\mathbf{r}_7 d\mathbf{r}_8 =$$

$$= \beta_1(2\,!\,\beta_2)\,\frac{1}{V}\int_V \dots \int S_{3,6}]\, S_{3,4,7,8}\, d\mathbf{r}_3\, d\mathbf{r}_4\, d\mathbf{r}_6\, d\mathbf{r}_8. \tag{8}$$

Se schimbă în acelaşi fel coordonatele relative în raport cu molecule 3 şi se obține în final :

$$I' = \frac{1}{8\,!}\,(1\,!\,\beta_1)^2\,(2\,!\,\beta_2)\,(3\,!\,\beta_3). \tag{9}$$

Considerații de acest fel se pot aplica oricărui produs de S'. În general, contribuția la b_j a unui produs de sume S' care corespund la n_1 clustere ireductibile de indice 1, ..., n_k este dată de expresia :

$$\frac{1}{j\,!}\,(1\,!\,\beta_1)^{n_1}\,(2\,!\,\beta_2)^{n_2}\,\dots\,(k\,!\,\beta_k)^{n_k}. \tag{10}$$

În sfîrşit se pune întrebarea cîte produse diferite există de S' care contribuie la b_j? Este o problemă dificilă de analiză combinatorică a cărei soluție este :

$$\frac{j\,!}{j^2}\prod_{k=1}^{j-1}\left(\frac{j}{k\,!}\right)^{n_k}\frac{1}{n_k\,!}. \tag{11}$$

Produsul dintre (10) şi (11) :

$$\frac{1}{j^2}\prod_{k=1}^{j-1}\frac{(j\ \beta_k)^{n_k}}{n_k\,!} \tag{12}$$

este contribuția la b_j a tuturor produselor de S' care corespund la un set de numere $n_1, n_2 \dots, n_k$.

Din ecuațiile (5)—(9) rezultă că numărul de S' cu $k+1$ indici fiind n_k, numărul total de indici diferiți (molecule) este :

$$j = \sum_{k=1}^{j-1} k\, n_k + 1. \tag{13}$$

Atunci :

$$b_j = \frac{1}{j^2}\sum_{n}\prod_{k=1}^{j-1}\frac{(j\,\beta_k)^{n_k}}{n_k\,!}\,;\left(\sum_{k=1}^{j-1} k\ n_k = j-1\right), \tag{14}$$

însumarea extinzîndu-se la toate seturile n, compatibile cu relația $\Sigma k\, n_k = j-1$. Rezultatul este chiar expresia (XVI, 2—47) de care ne-am folosit în § XV, 2.

BUJIASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

APENDICE[1] XVI

CÎTEVA VALORI ALE UNOR COEFICIENȚI VIRIALI

Cîteva valori ale coeficienților $b^{(j)}$ și $c^{(j)}$:

j	$b^{(j)}$	$c^{(j)}$	j	$b^{(j)}$	$c^{(j)}$
0	+1,7330010	+1,729	11	−6,3872683 (−4)	−0,084
1	−1,563634	−3,203	12	−1,3818733 (−4)	−0,059
2	−8,6650050 (−1)	+1,519	13	−8,5982461 (−5)	−0,035
3	−4,2728224 (−1)	+0,958	14	−3,0100597 (−5)	−0,020
4	−2,1662512 (−1)	+0,429	15	−1,0236007 (−5)	−0,011
5	−1,0682056 (−1)	+0,059	16	−0,3872440 (−6)	−0,006
6	−5,0545862 (−2)	−0,140	17	−1,0913390 (−6)	−0,004
7	−2,2890120 (−2)	−0,210	18	−3,4305829 (−7)	
8	−9,9286513 (−3)	−0,205	19	−1,0530464 (−7)	
9	−4,1329383 (−3)	−0,168	20	−3,1597475 (−8)	
10	−1,6547753 (−3)	−0,123			

Numerele din paranteză arată puterea lui 10 cu care trebuie înmulțită înregistrarea corespunzătoare.

Cîteva valori ale coeficientului virial[2] redus $\overset{+}{B}$:

$\overset{*}{T}$	$\overset{+}{B}$	$\overset{*}{T}$	$\overset{+}{B}$
0,30	−27,880581	3,00	−0,11523390
0,35	−18,754895	3,40	−0,00428086
0,40	−13,798835	3,50	+0,01895684
0,45	−10,754975	4,00	0,11541691
0,50	− 8,720205	4,50	0,18761774
0,75	− 4,1759283	5,00	0,24334351
1,00	− 2,5380814	10,00	0,46087529
1,50	− 1,2008832	30,00	0,52692546
2,00	− 0,62762535	50,00	0,50836143
		100,0	0,46406948
		200	0,41143168
		400	0,35835117

Cîteva valori ale coeficientului virial[1] redus $\overset{+}{C}$

$\overset{*}{T}$	$\overset{+}{C}$	$\overset{*}{T}$	$\overset{+}{C}$
0,70	−3,37664	4,00	0,32662
0,75	−1,79197	8,00	0,29618
0,80	−0,84953	10,0	0,28610
0,85	−0,27657	20,0	0,24643
0,90	+0,07650	50,0	0,18529
1,00	0,42966	100,0	0,14251

[1] J. O. Hirschfelder, C. F. Curtiss, R. B. Bird, op. cit., p. 1119.
[2] Idem, p. 1114.

BCU IASI / CENTRUL UNIVERSITAR LIBRARY

APENDICE XVII

Valorile capacităţilor calorifice la volum constant ale solidelor monoatomice, calculate pe baza relaţiei :

$$C_V = 3\,RD\left(\frac{\Theta_D}{T}\right)$$

pentru diferite valori ale argumentului $\frac{\Theta_D}{T}$ [1].

$\frac{\Theta_D}{T}$	C_V									
	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
0	5,961	5,96	5,95	5,94	5,92	5,89	5,86	5,82	5,78	5,74
1	5,676	5,62	5,55	5,49	5,42	5,35	5,27	5,19	5,10	5,01
2	4,919	4,83	4,74	4,65	4,55	4,44	4,34	4,24	4,14	4,04
3	3,945	3,84	3,74	3,65	3,55	3,45	3,36	3,27	3,18	3,09
4	2,999	2,91	2,83	2,75	2,67	2,59	2,51	2,43	2,35	2,27
5	2,200	2,13	2,06	2,00	1,94	1,88	1,82	1,76	1,70	1,64
6	1,583	1,53	1,48	1,43	1,38	1,34	1,30	1,26	1,22	1,18
7	1,138	1,103	1,068	1,034	1,001	0,969	0,938	0,908	0,880	0,854
8	0,831	0,811	0,791	0,771	0,751	0,732	0,713	0,694	0,675	0,656
9	0,637	0,618	0,599	0,580	0,561	0,542	0,524	0,506	0,487	0,469
10	0,451	0,435	0,421	0,409	0,398	0,388	0,378	0,368	0,359	0,351
11	0,343	0,335	0,327	0,319	0,311	0,303	0,295	0,287	0,280	0,273
12	0,267	0,261	0,255	0,249	0,243	0,237	0,231	0,225	0,220	0,215
13	0,210	0,205	0,200	0,196	0,192	0,188	0,184	0,180	0,176	0,172
14	0,168	0,164	0,161	0,158	0,155	0,152	0,149	0,146	0,143	0,140
15	0,137	0,134	0,131	0,128	0,125	0,123	0,121	0,119	0,117	0,115

$\frac{\Theta_D}{T}$	C_V	$\frac{\Theta_D}{T}$	C_V	$\frac{\Theta_D}{T}$	C_V
16	0,113	21	0,0499	26	0,0262
17	0,094	22	0,0433	27	0,0234
18	0,079	23	0,0380	28	0,0211
19	0,067	24	0,0335	29	0,0189
20	0,058	25	0,0290	30	0,0172

APENDICE XVIII

JUSTIFICAREA FORMULEI (XXII, 6—193) [2]

Pentru justificarea formulei (XXII, 6—193), Lindemann a presupus că amplitudinea vibraţiilor atomilor în reţea la temperatura de topire este atît de mare încît aceştia ajung în contact unul cu celălalt. Să analizăm, pentru concretizare, comportarea atomilor dintr-o reţea

[1] M. H. KARAPETIANŢ, „Himiceskaia termodinamika", Moskva, Leningrad, 1953, p. 588.
[2] J. R. PARTINGTON, " An Advanced Treatise on Physical Chemistry", III, London. New York, Toronto, 1952, p. 367.

cubică simplă cu perioada a, la topire. Distanța de echilibru dintre atomi, a, diferă de distanța accesibilă oscilațiilor acestora, fa (figura XXII—32). Amplitudinea vibrației unui atom este deci $\frac{fa}{2}$. Frecvența de vibrație a unui atom la temperatura de topire, egală cu frecvența maximă ν_m, este dată de formula:

$$\nu_m = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{\beta}{m}}, \tag{1}$$

în care β este constanta forței elastice, definită prin relația:

$$F = -\beta x, \tag{2}$$

unde F este forța elastică și x deplasarea curentă a unui atom față de poziția de echilibru. Energia de vibrație ε_v a unui atom, echivalent cu trei oscilatori, la temperatura de topire, se calculează cu ajutorul egalităților:

$$\varepsilon_v = 3\int_0^{\frac{fa}{2}} \beta x\, dx = 3\beta\frac{f^2a^2}{8}. \tag{3}$$

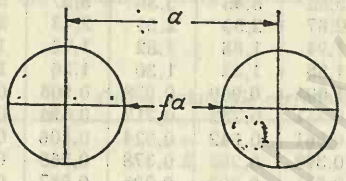


Fig. XXII—32 — Distanțele a și fa într-o rețea cubică simplă.

Întrucît temperatura de topire este temperatura maximă pînă la care poate exista solidul ca atare, putem considera ca valabil principiul echipartiției energiei, adică

$$\varepsilon_v = 3kT_t. \tag{4}$$

Pe baza relațiilor (3) și (4), rezultă:

$$\beta = \frac{8kT_t}{f^2a^2}. \tag{5}$$

Introducînd în (5) relația evidentă $a = \left(\frac{V}{N}\right)^{1/3}$, rezultă:

$$\beta = \frac{8kT_t}{f^2}\left(\frac{N}{V}\right)^{2/3}. \tag{6}$$

Ținînd seama de acest rezultat, relația (1) ia forma:

$$\nu_m = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{8kT_t}{f^2m}\left(\frac{N}{V}\right)^{2/3}} \tag{7}$$

sau, introducînd $m = \frac{A}{N}$,

$$\nu_m = c\sqrt{\frac{T_t}{AV^{2/3}}}. \tag{8}$$

Constanta c poate fi determinată pe cale experimentală din valoarea frecvenței maxime ν_m, obținută cu ajutorul altor metode. Lindemann a găsit astfel $c = 2,8 \cdot 10^{12}$. Introducînd această valoare în relația (8), se regăsește formula (XXII, 6—193).

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

APENDICE XIX

JUSTIFICAREA FORMULEI (XXII, 6—194)[1]

Formula (XXII, 6—194) poate fi justificată observînd că frecvența maximă corespunde la valoarea maximă a numărului de undă pentru care $\lambda = 2a$. În cazul unei rețele cubice simple, $a = \left(\frac{A}{N\rho}\right)^{1/3}$, așa încît:

$$\lambda = 2\left(\frac{A}{N\rho}\right)^{1/3}. \tag{1}$$

Avînd în vedere acest rezultat, precum și faptul că viteza de propagare a sunetului, u, este dată de relația: $u = \nu_m \lambda$, urmează că:

$$u = 2\,\nu_m\left(\frac{A}{N\rho}\right)^{1/3}. \tag{2}$$

Pe de altă parte, din teoria propagării sunetului în medii elastice, se cunoaște că[2]:

$$u = \left(\frac{E}{\rho}\right)^{1/2} = \left(\frac{1}{\chi\rho}\right)^{1/2}, \tag{3}$$

în care E este modulul de elasticitate. Pe baza relațiilor (2) și (3), rezultă:

$$2\nu_m\left(\frac{A}{N\rho}\right)^{1/3} = \left(\frac{1}{\chi\rho}\right)^{1/2}, \tag{4}$$

de unde,

$$\nu_m = \frac{N^{1/3}}{2}\,\frac{1}{A^{1/3}\chi^{1/2}\,\rho^{1/6}} \tag{5}$$

sau

$$\nu_m = \frac{4{,}2\cdot 10^7}{A^{1/3}\,\chi^{1/2}\,\rho^{1/6}}. \tag{6}$$

S-a găsit în acest fel o formulă ce diferă de formula (XXII, 6—194) doar printr-un factor constant.

---

[1] J. R. Partington, „An Advanced Treatise on Physical Chemistry", III, London, New York, Toronto, 1952, p. 361.

[2] L. D. Landau, E. M. Lifșiț, „Teoria uprugosti", Moskva, 1965, p. 145.

BUJASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

APENDICE XX

JUSTIFICAREA FORMULEI (XXXIII, 2—20)

Pentru a deduce ecuația (XXXIII, 2—20) se pleacă de la expresia (XXXIII, 2—18) a funcției de partiție a lichidului :

$$F = \left(\frac{2\pi\ m\ k\ T}{h^2}\right)^{3/2} v_f\ b_l\ e^{-\frac{E_0}{RT}}, \qquad \text{(XXXIII, 2—18)}$$

în care E_0 fiind diferența de energie, pe mol, dintre moleculele de lichid și de gaz la 0°K, poate fi identificată aproximativ cu căldura de vaporizare ΔE_{vap}. Logaritmînd ecuația (XXXIII, 2—18) și formînd expresia presiunii :

$$p = RT \left(\frac{\partial \ln F}{\partial V}\right)_T.$$

Se obține :

$$p = RT \left(\frac{\partial \ln v_f}{\partial v}\right)_T - \left(\frac{\partial\, \Delta E_{vap_\Sigma}}{\partial v}\right)_T. \qquad \text{(A—1)}$$

Însemnînd în (XXX, 1—7), factorul de structură cu c, expresia volumului liber devine :

$$v_f = c^3\ (v^{1/3} - \sigma)^3 \qquad \text{(A—2}$$

Logaritmînd și diferențiind în raport cu v rezultă :

$$\left(\frac{\partial \ln v_f}{\partial v}\right)_T = \frac{c}{v^{2/3}\ v_f^{1/3}}. \qquad \text{(A—3)}$$

Ecuația (A—1) devine atunci :

$$\left(p + \frac{\partial \Delta E_{vap.}}{\partial v}\right) v^{2/3}\ v_f^{1/3} = c\ R\ T, \qquad \text{(A—4)}$$

utilizînd aproximația :

$$\frac{\partial\ \Delta\ E_{vap.}}{\partial v} = \frac{\Delta\ E_{vap}}{v}$$

și neglijînd presiunea p față de acest din urmă raport (care are valoarea unei presiuni interne) se obține :

$$\Delta E_{vap.} \frac{v_f^{1/3}}{v^{1/3}} = c\ R\ T. \qquad \text{(A—5)}$$

Cum $v = \frac{V}{N}$, V fiind volumul molar al lichidului, rezultă :

$$v_f^{1/3} = \frac{c\ R\ T\ V^{1/3}}{N^{1/3}\ \Delta\ E_{vap_\Sigma}}.$$

Este ecuația (XXXIII, 2—20).

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

APENDICE XXI [1]

JUSTIFICAREA UNOR FORMULE DIN TEORIA POTENȚIALULUI MEDIU

La ecuația (XLI, 1—5) corespunde expresia:

$$\varphi\left(\frac{r}{\overset{*}{r}}\right) = \frac{6}{n-6}\left(\frac{\overset{*}{r}}{r}\right)^n - \frac{n}{n-6}\left(\frac{\overset{*}{r}}{r}\right)^6. \tag{1}$$

În adevăr, $\varepsilon(r)$ satisface două condiții:

$$\left(\frac{d\varepsilon}{dr}\right)_{r=\overset{*}{r}} = 0, \qquad \frac{\varepsilon(r)}{\overset{*}{\varepsilon}} = -1. \tag{2}$$

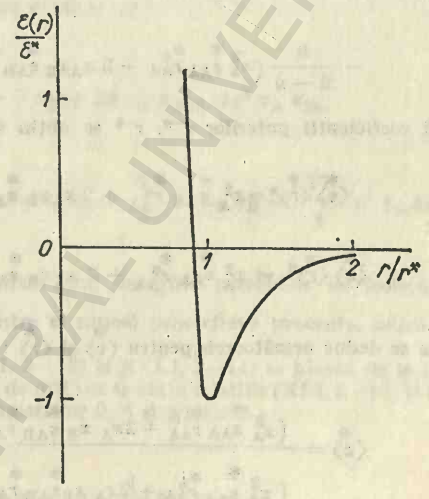


Fig. 1.

A doua condiție rezultă din figura 1, în care valorile raportului $\frac{\varepsilon(r)}{\overset{*}{\varepsilon}}$ sînt reprezentate în funcție de $\frac{r}{\overset{*}{r}}$. Aplicînd expresiei (XLI, 1—5) condițiile (2), rezultă ecuațiile:

$$\frac{6\mu}{\overset{*}{r}^6} - \frac{n\nu}{\overset{*}{r}^n} = 0; \qquad \frac{\nu}{\overset{*}{r}^n} - \frac{\mu}{\overset{*}{r}^6} = -\overset{*}{\varepsilon}. \tag{3}$$

Rezolvînd în raport cu μ și ν se obțin valorile:

$$\mu = \frac{n}{n-6}\overset{*}{r}^6\overset{*}{\varepsilon}, \qquad \nu = \frac{6}{n-6}\overset{*}{r}^n\overset{*}{\varepsilon}.$$

[1] I. Prigogine, „The molecular Theory of Solutions", Amsterdam, 1957, p. 158—160.

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Introducîndu-le în (XLI, 1—5) rezultă:

$$\varepsilon(r) = \left[\frac{6}{n-6}\left(\frac{\overset{*}{r}}{r}\right)^n - \frac{n}{n-6}\left(\frac{\overset{*}{r}}{r}\right)^6\right]\overset{*}{\varepsilon}. \tag{4}$$

Cum $\varepsilon(r) = \overset{*}{\varepsilon}\varphi\left(\frac{r}{\overset{*}{r}}\right)$ se obține expresia (1) pentru $\varphi\left(\frac{r}{\overset{*}{r}}\right)$.

Înlocuind expresia (4) în (XLI, 1—2) rezultă succesiv:

$$<\overset{*}{\varepsilon}>\varphi\left(\frac{r}{\overset{*}{r}}\right) = \langle\overset{*}{\varepsilon}\rangle\left(\frac{6}{n-6}\overset{*}{r}^n r^{-n} - \frac{n}{6-n}\overset{*}{r}^6 r^{-6}\right) =$$

$$= \frac{6}{n-6}\left(x_A^2\overset{*}{\varepsilon}_{AA}\overset{*}{r}^n_{AA} + 2x_Ax_B\overset{*}{\varepsilon}_{AB}\overset{*}{r}^n_{AB} + x_B^2\overset{*}{\varepsilon}_{BB}\overset{*}{r}^n_{BB}\right)r^{-n} - \tag{5}$$

$$- \frac{n}{6-n}\left(x_A^2\overset{*}{\varepsilon}_{AA}\overset{*}{r}^6_{AA} + 2x_Ax_B\overset{*}{\varepsilon}_{AB}\overset{*}{r}^6_{AB} + x_B^2\overset{*}{\varepsilon}_{BB}\overset{*}{r}^6_{BB}\right)r^{-6}.$$

Identificînd coeficienții puterilor r^{-n}, r^{-6} se obțin expresiile:

$$\langle\overset{*}{\varepsilon}\rangle\langle\overset{*}{r}\rangle^n = x_A^2\overset{*}{\varepsilon}_{AA}\overset{*}{r}^n_{AA} + 2x_Ax_B\overset{*}{\varepsilon}_{AB}\overset{*}{r}^n_{AB} + x_B^2\overset{*}{\varepsilon}_{BB}\overset{*}{r}^n_{BB} \tag{6}$$

$$\langle\overset{*}{\varepsilon}\rangle\langle\overset{*}{r}\rangle^6 = x_A^2\overset{*}{\varepsilon}_{AA}\overset{*}{r}^6_{AA} + 2x_Ax_B\overset{*}{\varepsilon}_{AB}\overset{*}{r}^6_{AB} + x_B^2\overset{*}{\varepsilon}_{BB}\overset{*}{r}^6_{BB} \tag{7}$$

Din acestea se deduc următoarele, pentru $\langle\overset{*}{\varepsilon}\rangle$ și $\langle\overset{*}{r}\rangle$:

$$\langle\overset{*}{\varepsilon}\rangle = \frac{\left(x_A^2\overset{*}{\varepsilon}_{AA}\overset{*}{r}^6_{AA} + 2x_Ax_B\overset{*}{\varepsilon}_{AB}\overset{*}{r}^n_{AB} + x_B^2\overset{*}{\varepsilon}_{BB}\overset{*}{r}^6_{BB}\right)^{\frac{n}{n-6}}}{\left(x_A^2\overset{*}{\varepsilon}_{AA}\overset{*}{r}^n_{AA} + 2x_Ax_B\overset{*}{\varepsilon}_{AB}\overset{*}{r}^n_{AB} + x_B^2\overset{*}{\varepsilon}_{BB}\overset{*}{r}^n_{BB}\right)^{\frac{1}{n-6}}}, \tag{8}$$

$$\langle\overset{*}{r}\rangle = \left[\frac{x_A^2\overset{*}{\varepsilon}_{AA}\overset{*}{r}^n_{AA} + 2x_Ax_B\overset{*}{\varepsilon}_{AB}\overset{*}{r}^n_{AB} + x_B^2\overset{*}{\varepsilon}_{BB}\overset{*}{r}^n_{BB}}{x_A^2\overset{*}{\varepsilon}_{AA}\overset{*}{r}^6_{AA} + 2x_Ax_B\overset{*}{\varepsilon}_{AB}\overset{*}{r}^6_{AB} + x_B^2\overset{*}{\varepsilon}_{BB}\overset{*}{r}^6_{BB}}\right]^{\frac{1}{n-6}}. \tag{9}$$

A doua expresie se obține imediat împărțind (6) prin (7) și ridicînd rezultatul la puterea $\frac{1}{n-6}$.

Pentru prima, se ridică (6) la puterea $\frac{6}{n}$ și se împarte rezultatul prin (7); se ridică apoi totul la puterea $\frac{n}{n-6}$. Aceste expresii generalizează expresiile (XL, 1—3) și (XL, 1—4) pentru cazul $\overset{*}{r}_{AA} \neq \overset{*}{r}_{AB} \neq \overset{*}{r}_{BB}$.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Mărimile de exces ale amestecului vor depinde de valorile atribuite exponentului n. Pentru a aproxima efectele acestuia vom introduce în (8) și (9) parametrul ϑ, δ și ρ definiți prin relațiile (XXXV, 1—6), (XXXI, 1—5) și (XXXV, 1—13) și vom ține seama de regula de combinare (XXXV, 1—12). Acceptînd valorile numerice:

$$|\vartheta| < 0{,}3\,;\ |\delta| < 0{,}3\,;\ |\rho| < 0{,}1, \tag{10}$$

se pot deduce ecuațiile:

$$\frac{\overset{*}{\langle\varepsilon\rangle}}{\overset{*}{\varepsilon}_{AA}} = 1 + \delta x_B + 2\vartheta\, x_A\, x_B - \frac{3}{2} n \rho^2\, x_A\, x_B, \tag{11}$$

$$\frac{\overset{*}{\langle r\rangle}}{\overset{*}{r}_{AA}} = 1 + \rho x_B + \rho\vartheta\,(x_A - x_B)\, x_A\, x_B + \frac{1}{2}\rho\,\delta\, x_A\, x_B + \frac{1}{4}(n+5)\,\rho^2 x_A x_B, \tag{12}$$

valabile în limita unei fracții de procent. Din aceste din urmă ecuații rezultă că termenii de ordinul întîi sînt independenți de n, iar dintre termenii de ordinul al doilea numai ρ^2 depinde de n.

Astfel $\overset{*}{\langle\varepsilon\rangle}$ și $\overset{*}{\langle r\rangle}$ nu variază sensibil cu exponentul n, pentru care se poate adopta valoarea $n = 12$. În acest caz ecuațiile precedente devin:

$$\frac{\overset{*}{\langle\varepsilon\rangle}}{\overset{*}{\varepsilon}_{AA}} = 1 + \delta\, x_B + 2\vartheta\, x_A\, x_B - 18\rho^2\, x_A\, x_B, \tag{13}$$

$$\frac{\overset{*}{\langle r\rangle}}{\overset{*}{r}_{AA}} = 1 + \rho x_B + \rho\vartheta(x_A - x_B)x_A x_B + \frac{1}{2}\rho\delta\, x_A\, x_B + \frac{17}{4}\,\rho^2\, x_A\, x_B. \tag{14}$$

Procesul de mediere poate fi aplicat cînd energiile perechilor de molecule au valori comparabile iar parametrii $\overset{*}{r}$ diferă între ei numai prin cîteva procente, adică atunci cînd $|\rho| \ll 1$, pînă la $|\rho| < 0{,}1$.

Pentru deducerea ecuațiilor (XLI, 2—13) și ((XLI, 2—14) se pleacă de la (XLI, 2—10) și de la (XLI, 2—12). Urmînd procedeul de mai sus se obțin relațiile (XLI, 2—13) și (XLI, 2—14) pe care dezvoltîndu-le în puteri ale parametrilor ϑ, δ și ρ rezultă:

$$\frac{\overset{*}{\langle\varepsilon_A\rangle}}{\overset{*}{\varepsilon}_{AA}} = 1 + x_B(\vartheta + \frac{1}{2}\delta - 9\rho^2 x_A), \tag{15}$$

$$\frac{\overset{*}{\langle\varepsilon_B\rangle}}{\overset{*}{\varepsilon}_{AA}} = 1 + \delta + x_A\left(\vartheta - \frac{1}{2}\delta - 9\rho^2\, x_B\right), \tag{16}$$

$$\frac{\overset{*}{\langle r_A\rangle}}{\overset{*}{r}_{AA}} = 1 + \frac{1}{2}\,\rho\, x_B\left[1 + \left(\vartheta + \frac{1}{2}\delta\right)x_A + \frac{17}{4}\,\rho\, x_A\right], \tag{17}$$

$$\frac{\overset{*}{\langle r_B\rangle}}{\overset{*}{r}_{AA}} = 1 + \rho - \frac{1}{2}\,\rho\, x_A\left[1 + \left(\vartheta - \frac{1}{2}\delta\right)x_B - \frac{17}{4}\,\rho\, x_B\right]. \tag{18}$$

Aceste rezultate își găsesc aplicare în § XLI, 3.

Bibliotecaa de Chimie

BCU IASI / CAROL I UNIVERSITY LIBRARY

INTRODUCTION TO PHYSICAL CHEMISTRY II

1. The molecular-kinetic theory of matter

ABSTRACT

The book presents a theoretical description of the material systems in close connection with their properties. Special emphasis is laid on the understanding of the properties of matter from the kinetic-molecular standpoint. Using the kinetic and statistical methods, the authors present the theory of gas state including ideal and real gases in equilibrium, as well as in non-equilibrium states. Much space is devoted to the general theory of the solid state. Finally, the theories of liquids and solutions systems which exhibit intermediate properties between those of gases and solids, are presented.

The book is meant to meet the requirements of the students and teaching people interested in physical chemistry, as well as those of the research workers involved in this field.

Certain prerequisite knowledge is necessary as part of the reader's background. He should be familiar with the general foundations of mathematics, physics and chemistry.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Redactor: HENRIETTA TURCU
Tehnoredactor: FELICIA BOLOCAN

Bun de tipar 4. 09. 1979. Tiraj 6 680 ex.
Format 16/70×100 Coli de tipar 64,75.
C.Z. pentru biblioteci mari: 541(021)=59
C.Z. pentru biblioteci mici: 541

c. 36 — „I. P. Informația"
str. Brezoianu nr. 23 — 25,
București

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY